VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

~ КЛАССИКИ НАУКИ ~





Я. И. ФРЕНКЕЛЬ

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ

ОТВЕТСТВЕННЫЕ РЕДАКТОРЫ:
акад. Н. Н. СЕМЕНОВ
проф. А. Е. ГЛАУБЕРМАН

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ЛЕНИНГРАД
1975

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Серия основана академиком *С. И. Вавиловым*

Редакционная коллегия:

А. П. Виноградов (председатель), *Б. Н. Делоне*, *Н. М. Жаворонков*, *А. А. Имшенецкий*, *С. П. Капица*, *Б. М. Кедров*, *А. Н. Колмогоров*, *Б. В. Кукаркин*, *С. Р. Микулинский*, *Ф. А. Петровский*, *Л. С. Полак*, *Я. А. Смородинский*, *Н. А. Фигуровский*, *А. Н. Фрумкин*, *Р. В. Хохлов*, *И. И. Шафрановский*, *А. Л. Яншин*

УДК 532.7; 54-16

Кинетическая теория жидкостей. Френкель Я. И. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1975, 592 с.

Рассмотрение кинетической теории жидкостей проводится в книге на развитой Я. И. Френкелем принципиально новой основе сближения их с твердыми телами — в большей степени, чем с газами (вопреки веками сложившейся традиции). Анализируются элементы «твердости» в жидком состоянии и элементы жидкого состояния, которые всегда, а в особенности вблизи температуры плавления, присутствуют в твердом теле. Развито представление о реальном кристалле, даны теория плавления твердых тел и теория теплового движения в конденсированных средах. Рассмотрены эффект ориентационного плавления и вращательное движение молекул жидкости. Специальное внимание уделено поверхностным явлениям, росту кристаллов, фазовому переходу жидкость—твердое тело, явлению гетерофазных флуктуаций. Отдельная глава посвящена теории высокомолекулярных соединений. В приложении к книге приведены научно-биографический очерк о Я. И. Френкеле И. Е. Тамма и другие материалы. Библ. — 358 назв., рис. — 58, табл. — 11.

Ф $\frac{20403\text{-}553}{055\ (02)\text{-}75}$ 412-74

© Издательство «Наука», 1975

ПРЕДИСЛОВИЕ

Новейшее развитие теории жидкого состояния, которое отличает эту теорию от прежних взглядов, основанных на аналогии между жидким и газообразным состоянием, характеризуется сближением жидкого состояния при температурах, не слишком далеких от точки кристаллизации, с твердым (кристаллическим) состоянием.

Кажущаяся противоположность между двумя последними состояниями была устранена путем раскрытия элементов твердости и порядка в жидких телах, с одной стороны, и элементов текучести и беспорядка в твердых (кристаллических) телах, с другой стороны. Кинетическая теория жидкостей должна поэтому представлять собой обобщение и развитие кинетической теории твердых тел. Фактически было бы правильнее объединить их под одним названием конденсированных тел.

В предлагаемой книге главное внимание обращается на жидкое состояние: твердое состояние рассматривается (в первых двух главах) с точки зрения тех изменений, которые должны быть внесены в классическую теорию идеальных кристаллических решеток для того, чтобы перебросить мост над пропастью, разделяющей твердое и жидкое состояния.

Я пришел к пересмотру этой классической теории в 1924 г. в связи с теоретическим исследованием таких процессов, как испарение, диффузия и прохождение электричества в твердых телах при высоких температурах.

Введение в кинетическую теорию реальных кристаллов представления о частичной диссоциации кристаллической решетки на атомы, находящиеся в междоузлиях (Иоффе), и подвижные «дырки», а также представления о тепловом движении как о чередовании малых колебаний около некоторых положений равновесия со скачкообразным изменением этих положений проложило дорогу к правильному пониманию характера теплового движения частиц в жидких телах, а именно — этому движению оказывается необходимым приписать колебательно-диффузионный характер с гораздо более резко выраженной диффузионной компонентой, т. е. гораздо более быстрым перемещением положений равновесия, в связи с отсутствием правильности в их пространственном распределении.

Эта концепция образует молекулярно-кинетическую основу для того феноменологического объединения твердого и жидкого состояния материальных тел с точки зрения их механических («вязко-упругих») свойств, которое было предложено еще Максвеллом в отношении аморфных тел.

Однако до работ Стюарта 1928 г. о рентгенографическом анализе строения жидких тел считалось, что жидкости резко отличаются от твердых тел в термодинамически устойчивом кристаллическом состоянии отсутствием какой-либо правильности в расположении и ориентации атомов или молекул, их образующих.

Оказалось, однако, что это различие является скорее различием в степени порядка, нежели качественным, так как жидкие тела при температурах, лежащих вблизи точки кристаллизации, обнаруживают значительную степень локального (ближнего) порядка в относительном расположении и ориентации их молекул — того же типа, как и тот, который характеризует соответствующие кристаллы.

В то время как основные принципы кинетической теории жидкостей можно считать более или менее установленными, количественное развитие различных общих вопросов этой теории находится еще в зачаточном состоянии. Это относится, в частности, к таким вопросам, как теория плавления и уравнение состояния жидких тел. До сих пор не удалось получить удовлетворительной количественной теории различных типов жидкостей, соответствующих различным типам молекулярного строения и молекулярных сил, несмотря на значительное число работ, посвященных этому вопросу, появившихся за последние годы.

При таких условиях опубликование книги о кинетической теории жидкостей может показаться преждевременным. Я нахожу, однако, для себя оправдание по следующим трем причинам: во-первых, потому что я сам занимался вопросами, связанными с теорией жидкого состояния, в течение последних двадцати лет, причем многие мои соображения оставались до сих пор неопубликованными; во-вторых, потому что правильное понимание принципов кинетической теории жидкостей существовало до настоящего времени лишь у очень ограниченного круга физиков и химиков, в то время как оно имеет существенное значение для всех тех, кто имеет дело с веществом в конденсированном состоянии (в частности, для инженеров); наконец, изложение новой теории, даже еще в очень сырой и неполной форме, будет способствовать привлечению внимания других ученых к этому предмету и ускорению его дальнейшего развития.

Выбор материала, содержащегося в этой книге, определяется частично интересами самого автора и частично ограничениями ее размера. Некоторые вопросы трактуются еще, быть может, с большей подробностью, чем они этого заслуживают, тогда как другие очень интересные темы совершенно опущены. Я ограничился рассмотрением обычных жидкостей, свойства которых могут быть поняты на основе классической механики и статистической теории, оставляя совершенно в стороне ряд интересных вопросов, относящихся к «квантовым жидкостям», как, например, жидкий

гелий II, свободные электроны в металлах и протоно-нейтроновая жидкость в сложных атомных ядрах.

Эта книга была написана в период, мало подходящий для чисто академических занятий. Извинением для меня может служить то обстоятельство, что после того как победа над врагом стала обеспеченной, представлялось целесообразным вернуться к вопросам довоенного и послевоенного значения. Вспоминая душевное состояние и внешние условия, в которых эта работа была выполнена, я хотел бы выразить свой долг глубочайшей благодарности моим соотечественникам и соотечественницам, которые в рядах Красной Армии героически и победоносно боролись против фашистских варваров за спасение нашей жизни и цивилизации.

Академия наук СССР
Ленинградский
физико-технический институт
Казань, 1942—1943 гг.

Я. И. Френкель

Глава первая

РЕАЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

§ 1. Испарение кристаллических тел

Кристаллическим телам обычно приписывается идеально правильное строение, описываемое с помощью представления о пространственной решетке, в узлах которой расположены одинаковые атомы (или о нескольких подобных решетках, вставленных друг в друга, в случае атомов нескольких различных сортов). Отклонения от этой идеальной правильности, обусловленные тепловым движением, сводят при этом к колебаниям атомов около их равновесных положений, сохраняющих идеально правильное распределение, с поправкой на тепловое расширение кристалла.

Нетрудно убедиться, однако, что тепловое движение атомов в кристалле не может сводиться к одним лишь тепловым колебаниям и связанному с ними тепловому расширению. В самом деле, с этой точки зрения были бы совершенно непонятны такие процессы, как испарение, растворение и взаимная диффузия кристаллических тел. При низких температурах эти процессы практически не наблюдаются; при высоких температурах, в особенности вблизи температуры плавления, они протекают, однако, с довольно значительной скоростью.

Что касается процесса испарения твердых тел, то механизм его сводится, очевидно, к тому, что некоторые атомы поверхностного слоя отрываются от своих соседей и уносятся в окружающее пространство.

Возможность, более того, неизбежность подобного отрыва непосредственно вытекает из общих принципов статистической механики, в частности, например, из максвелловского закона распределения скоростей (приложимого при высоких температурах не только к газам, но и к твердым телам). Если слагающая скорости какого-либо поверхностного атома по оси x, перпендикулярной к поверхности v_x, направлена наружу и достаточно велика, то сила притяжения, испытываемая атомом, не сможет удержать его на (или, точнее, вблизи) поверхности и он улетит в окружающее пространство. Обозначая работу, которую нужно затратить для того, чтобы вырвать поверхностный атом из положения равновесия и удалить его в бесконечность,[1] т. е. энергию испарения, через U_0, мы можем опре-

[1] Для простоты мы будем рассматривать тело, состоящее из атомов только одного сорта.

делить соответствующее минимальное значение скорости атома v_x в момент прохождения его через равновесное положение с помощью равенства

$$\frac{1}{2} m v_{x\,\min}^2 = U_0,$$

где m — масса атома.

Но, согласно закону Максвелла, относительное число атомов, скорость которых по оси x заключена в интервале между v_x и $v_x + dv_x$,

$$f(v_x)\,dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\, e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x, \tag{1}$$

где T — абсолютная температура тела.

Число атомов, проходящих за время dt через положение равновесия с направленной наружу скоростью, заключенной между v_x и $v_x + dv_x$, равно $nf(v_x)\,dv_x \cdot v_x dt$, где n — среднее число частиц в единице объема тела. Все те из них, для которых $v_x \geqslant v_{x\,\min}$, не возвращаются более в положение равновесия, а улетают наружу; число их, отнесенное к единице времени, равно, следовательно,

$$G = n \int_{v_{x\,\min}}^{\infty} v_x f(v_x)\, dv_x,$$

т. е.

$$G = n \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \frac{1}{m} \int_{\frac{mv_x^2}{2} = U_0}^{\infty} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} d\left(\frac{mv_x^2}{2}\right),$$

или

$$G = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\, e^{-\frac{U_0}{kT}}. \tag{2}$$

Эта величина является мерой скорости испарения твердого тела в зависимости от температуры. До тех пор пока $kT \ll U_0$, скорость испарения оказывается совершенно ничтожной, быстро, однако, возрастая по мере приближения kT к U_0.

Предыдущий результат можно получить, не прибегая к закону Максвелла, а используя закон распределения Больцмана, согласно которому вероятность такого положения атома, при котором его потенциальная энергия равна U_0, пропорциональна выражению $e^{-\frac{U_0}{kT}}$ совершенно независимо от величины и направления его скорости.

Рассмотрим какой-либо атом и сравним вероятность P' нахождения его в связанном состоянии на поверхности тела (вблизи одного из положений

равновесия) с вероятностью P'' нахождения в свободном состоянии, т. е. в газообразной фазе.

Представим себе сначала для простоты, что потенциальная энергия атома вдоль всей поверхности тела S, вплоть до расстояния $x=\delta$ от нее, сохраняет постоянное значение 0, а при $x > \delta$ принимает постоянное значение U_0.

Обозначая через V объем газообразной фазы, получаем

$$\frac{P''}{P'}=\frac{e^{-\frac{U_0}{kT}}V}{S\delta}. \tag{3}$$

С другой стороны, отношение вероятностей $\frac{P''}{P'}$ должно равняться отношению числа атомов N'' в газообразной фазе к числу атомов N', находящихся на поверхности тела S (т. е. образующих соответствующий поверхностный слой). Поэтому из предыдущего уравнения следует:

$$\frac{N''}{V}=\frac{N'}{S\delta}e^{-\frac{U_0}{kT}}, \qquad n''=\frac{n'}{\delta}e^{-\frac{U_0}{kT}}, \tag{4}$$

где n'' — число атомов в единице объема газа, а n' — число атомов на единице поверхности твердого тела.

Так как n' — величина почти постоянная, т. е. мало зависящая от температуры, зависимость плотности насыщенного пара от температуры, определяемая формулой (4), характеризуется больцмановским множителем $e^{-\frac{U_0}{kT}}$.

Для получения формулы (2) рассмотрим процесс, обратный испарению, т. е. процесс конденсации насыщенного пара, и примем во внимание то обстоятельство, что в состоянии статистического равновесия число атомов, испаряющихся с единицы поверхности за единицу времени (G), равно (в среднем) числу атомов пара, конденсирующихся на той же поверхности за то же время. При этом мы предположим, что каждый атом пара, ударяющийся о поверхность твердого тела, прилипает к ней (тогда как в действительности некоторые атомы могут мгновенно отскакивать от нее — так, как предполагается в элементарной кинетической теории газов).

При таких условиях получаем

$$G=n''\bar{v}_x, \tag{5}$$

где $\bar{v}_x$ — средняя скорость атомов пара, движущихся по направлению к телу. Пользуясь законом Максвелла (1), получаем для $\bar{v}_x$ выражение

$$\bar{v}_x=\int_0^\infty v_x f(v_x)\,dv_x=\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\,\frac{1}{m}\int_0^\infty e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}d\left(\frac{mv_x^2}{2}\right),$$

т. е.

$$\bar{v}_x = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}, \tag{5a}$$

откуда, в связи с (5) и (4), следует:

$$G = \frac{n'}{\delta}\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\, e^{-\frac{U_0}{kT}}. \tag{6}$$

Эта формула совпадает с (2), если число атомов, приходящихся на единицу площади поверхностного слоя, n' отождествить с произведением $n\delta$, что вполне соответствует физическому смыслу величины δ как толщины поверхностного слоя.

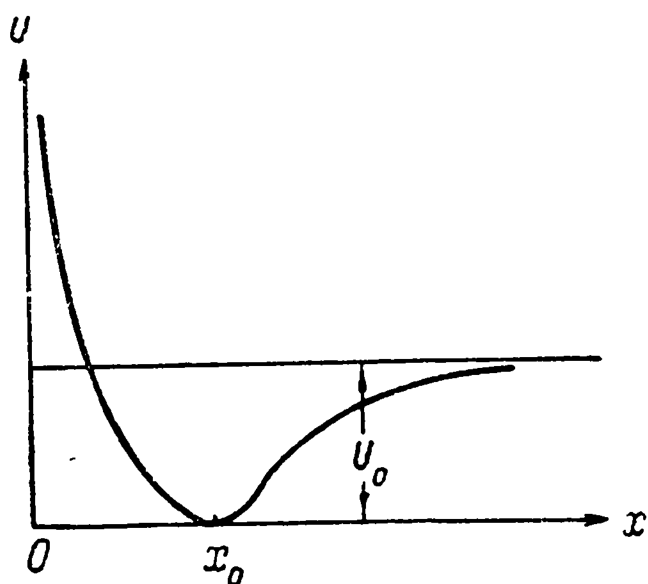


Рис. 1.

В действительности, конечно, последний не имеет определенной толщины, и мы получим лучшее приближение к реальным условиям, в которых находятся поверхностные атомы, если потенциальную энергию каждого из них в зависимости от его расстояния x от поверхности представим кривой, изображенной на рис. 1. Эта кривая характеризуется горизонтальной асимптотой $U = U_0$ при $x = \infty$ и вертикальной $U = \infty$ при $x = 0$, что соответствует непроницаемости следующего (второго) слоя атомов и минимуму $U = 0$ в положении равновесия $x = x_0$.

При малых смещениях $x - x_0 = \xi$ потенциальная энергия $U(x)$ может быть представлена приближенно в виде

$$U(x) = U(x_0) + \frac{1}{2}\xi^2 U''(x_0) = \frac{1}{2} f\xi^2, \tag{7}$$

где f — значение второй производной от U по x в точке $x = x_0$ — является существенно положительной величиной.

Этим приближенным выражением для потенциальной энергии следует пользоваться при описании атома, находящегося в связанном состоянии (на поверхности тела), тогда как потенциальную энергию свободного атома (в газообразной фазе) можно по-прежнему считать равной U_0.

При таких условиях формула (3) должна быть заменена следующей:

$$\frac{P''}{P'} = \frac{V e^{-\frac{U_0}{kT}}}{S \int e^{-\frac{U}{kT}} dx},$$

где под U подразумевается выражение (7), а интегрирование по x или, вернее, по $\xi = x - x_0$ может быть произведено (ввиду быстрого спадания $e^{-\frac{U}{kT}}$ с возрастанием ξ^2) в пределах от $-\infty$ до $+\infty$.

Мы возвращаемся в результате к прежним формулам (4) и (6) со следующим значением «эффективной толщины» поверхностного слоя:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\pi kT}{f}}. \tag{8}$$

Подставляя это выражение в (6), получаем

$$G = n' \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}} e^{-\frac{U_0}{kT}}. \tag{9}$$

Но величина

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m}}$$

представляет собой не что иное, как частоту колебаний, совершаемых поверхностным атомом около положения равновесия (при условии малости их амплитуды). Таким образом,

$$G = n' \nu_0 e^{-\frac{U_0}{kT}}. \tag{9a}$$

Из определения величины G следует, что множитель

$$\alpha = \nu_0 e^{-\frac{U_0}{kT}} \tag{10}$$

может быть определен как вероятность испарения какого-либо поверхностного атома за единицу времени. Это означает, что величина, обратная α, т. е.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0}{kT}}, \tag{10a}$$

где $\tau_0 = \frac{1}{\nu_0}$ — период колебаний поверхностного атома, представляет собой среднюю длительность пребывания поверхностного атома в связанном состоянии, начиная от некоторого произвольного момента вплоть до момента испарения. Отсюда, далее, следует, что экспоненциальный множитель

$$e^{\frac{U_0}{kT}}$$

представляет собой среднее число колебаний, совершаемых поверхностным атомом около одного и того же положения равновесия вплоть до момента отрыва от этого положения и удаления в газообразную фазу.

Само собой разумеется, что фактическое «время жизни» атома на поверхности тела может быть больше или меньше среднего значения τ. Здесь дело обстоит совершенно так же, как в теории столкновений между молекулами газа. Согласно формуле Клаузиуса, вероятность того, что молекула газа не испытает столкновения на пути, равном или большем x, равна $e^{-x/\lambda}$, где λ — средняя длина свободного пробега. Аналогичным образом вероятность того, что поверхностный атом не оторвется от тела в течение времени, равного или большего t, равна в нашем случае

$$p(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}, \tag{11}$$

где τ — средняя длительность жизни, определяемая формулой (10а).[2]

Изложенная теория[3] не является, конечно, вполне точной; она не учитывает сил, испытываемых атомом в направлении, касательном к поверхности, и препятствующих свободному перемещению его вдоль последней; она не учитывает, далее, того обстоятельства, что поверхностные атомы могут находиться в различных условиях, связанных с различными значениями энергии отрыва U_0 (так что лишь среднее значение ее может иметь смысл скрытой теплоты испарения, отнесенной к одному атому).

Наряду с обычным испарением, которое соответствует полному удалению поверхностного атома из кристалла от остающихся атомов, мы должны рассматривать и другие типы процессов, которые могут быть названы неполным испарением. Один из таких процессов состоит в переходе поверхностного атома из правильно построенного поверхностного слоя, не содержащего никаких изъянов, на поверхность этого слоя, что соответствует началу образования следующего, более наружного слоя и возникновению изъяна в виде «дырки» внутри кристалла (см. следующий параграф).

Наконец, теория не учитывает возможности внедрения поверхностного атома внутрь кристалла, в одно из междоузлий, т. е. промежутков между узлами кристаллической решетки, занятыми атомами в их нормальных положениях («внутреннее испарение»); это приводит к образованию дырки в поверхностном слое. Последнее может рассматриваться как начало «саморастворения» поверхностных (внешних) слоев кристалла в нем самом.

---

[2] Разделив промежуток времени t на большое число N равных промежутков t/N, для вероятности испарения атома в течение каждого из них имеем выражение $\alpha t/N$, а для вероятности неиспарения его в течение всего времени — выражение $\left(1 - \frac{\alpha t}{N}\right)^N$, которое при $N \to \infty$ обращается в $e^{-\alpha t}$.

[3] Эта теория воспроизводит соображения, которые были впервые изложены мной в 1924 г. в связи с теорией явлений адсорбции (см.: Z. Phys., **26**, 37, 1924). Сходные соображения высказывались независимо и другими авторами как ранее (S. Dushman and I. Langmuir, Phys. Rev., **20**, 113, 1922), так и позднее (Поланьи, Вигнер, Эйринг).

Подобный процесс может иметь место не только на поверхности кристалла, но в равной степени и внутри него; один из внутренних атомов «срывается» с правильного положения, занимаемого им в решетке, и попадает в ближайшее промежуточное положение, находящееся между двумя соседними атомами. Этот тип «внутреннего испарения», приводящий к образованию дислоцированного атома в междоузлии и вакантного места, или дырки, в решетке, будет обозначаться в дальнейшем как диссоциация кристаллической решетки.

Явления «неполного» или «внутреннего» испарения должны играть значительную роль в поведении реального кристалла при повышенных температурах; мы увидим в дальнейшем, что они ответственны за процессы самодиффузии (т. е. перемешивания атомов химически однородного — гомогенного — кристалла) и взаимной диффузии в твердых растворах. Для объяснения этих процессов, так же как и для объяснения процессов испарения, необходимо отказаться от идеализированного представления о тепловом движении атомов кристалла как о малых колебаниях около неизменных положений равновесия и дополнить его представлением о значительных перемещениях необратимого характера. Так же как и в случае обычного испарения, эти необратимые перемещения связаны с отрывом атомов от исходного положения равновесия; однако, в противоположность случаю испарения, атом, сорвавшийся со своего положения равновесия, сохраняет связь с остальными атомами тела, переходя в новое положение равновесия в ранее вакантном узле — на поверхности кристалла или в одном из его междоузлий.

Такого рода переходы неизбежно связаны с возникновением изъянов идеальной кристаллической структуры в форме дырок, т. е. вакантных внутренних узлов решетки, или же в форме «дислоцированных атомов», т. е. атомов, внедрившихся в прежде свободные промежутки между узлами.

Заметим, что подобное «внедрение» может играть существенную роль лишь в том случае, если атомы не очень плотно упакованы в кристаллической решетке (малые радиусы атомов, рыхлая структура кристалла). Что же касается «дыркообразования», которое можно трактовать как результат «неполного испарения» и последующего «заглатывания» возникших таким образом поверхностных дырок, то оно представляется возможным и даже, более того, неизбежным при любых условиях.

Существование этих процессов «неполного» и «внутреннего» испарения непосредственно вытекает из основных принципов статистической механики с такой же необходимостью, как и существование процесса обычного испарения. Наряду с наиболее вероятными конфигурациями атомов, соответствующими минимуму потенциальной энергии образуемой ими системы и сводящимися к расположению их в узлах идеально правильной кристаллической решетки, должны встречаться и менее вероятные конфигурации, соответствующие повышенным значениям потенциальной энергии и сводящиеся к нарушениям правильности структуры — нарушениям,

увеличивающимся в числе с повышением температуры по закону, аналогичному тому, которым определяется увеличение упругости насыщенного пара [формула (4)].

§ 2. Механизм процессов диссоциации и дыркообразования в кристаллах

Образование диссоциированных атомов и дырок в кристаллической решетке может происходить в основном двумя разными способами: 1) внутри кристалла и 2) на его поверхности.

1. В первом случае один из атомов кристалла срывается со своего положения равновесия в узле решетки и застревает в одном из соседних междоузлий, являющихся для него новым (временным) положением равновесия. Этот процесс, впервые введенный в рассмотрение А. Ф. Иоффе при исследовании электропроводности ионных кристаллов и названный им «диссоциацией» кристалла,[4] связан с одновременным возникновением вакантного узла, т. е. дырки в указанном нами смысле. Такого рода процесс аналогичен диссоциации двухатомной молекулы в газе на два отдельных атома, причем внедрившийся в междоузлие, или «дислоцированный», атом играет роль одного партнера, а оставленная им дырка — другого. С этой точки зрения правильно расположенный атом кристаллической решетки соответствует недиссоциированной двухатомной молекуле.[5]

Следует отметить, что рассматриваемый процесс диссоциации не может считаться законченным или эффективным до тех пор, пока дислоцированный атом находится в непосредственной близости от оставленной им дырки. Такого рода положение вещей было бы правильнее назвать «предиссоциацией», за которой может последовать либо «рекомбинация» атома с дыркой (т. е. возвращение атома в исходное положение), либо же полная диссоциация, если дислоцированный атом сорвется со своего временного равновесного положения и переместится в соседнее междоузлие, несколько более отдаленное от исходного вакантного узла, который лишь после этого превратится в настоящую дырку.[6] Этот второй шаг, связанный с переходом от предиссоциированного к диссоциированному состоянию, требует дополнительной энергии, тогда как последующие элементарные перемещения дислоцированного атома соответствуют практически постоянному значению энергии диссоциации.

Превращение предиссоциированной пары (атом—дырка) в полностью диссоциированную может быть также осуществлено не путем перемещения дислоцированного атома, а путем перехода оставленной им дырки в один из соседних (более удаленных от занятого рассматриваемым атомом междо-

---

[4] A. Joffe, Ann. Phys., **72**, 461, 1923.

[5] J. Frenkel, Z. Phys., 35, 652, 1926.

[6] Указываемое здесь различие между предиссоциированным и диссоциированным состояниями до сих пор не отмечалось.

узлия) узлов решетки в результате перехода атома, находившегося первоначально в этом узле, в узел, оставляемый дислоцированным атомом. Лишь в том случае, когда дислоцированный атом и соответствующая дырка не находятся в непосредственной близости друг к другу, их можно считать вполне диссоциированными в том смысле, что они могут перемещаться («диффундировать») независимо друг от друга.[7]

2. В то время как в н у т р и кристалла дислоцированные атомы и дырки могут возникать лишь совместно, путем рассмотренных выше актов предиссоциации и диссоциации, на поверхности кристалла они могут образовываться совершенно независимо друг от друга и, перемещаясь далее внутрь кристалла (по междоузлиям или узлам его), образовывать два независимых типа нарушений его структуры, с совершенно различными концентрациями (под каковыми понимается число нарушений в единице объема).

а) Что касается дырок, то они могут возникать путем процесса, который может быть назван растворением в кристалле окружающей пустоты.[8]

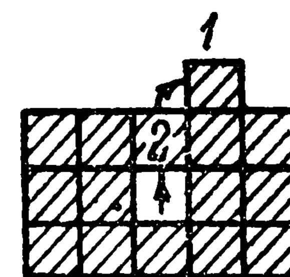


Рис. 2.

Начальный (предварительный) этап этого процесса, соответствующий предиссоциации, заключается (рис. 2) в смещении одного из поверхностных атомов (*1*) наружу, так же как при испарении, но без отрыва от поверхности кристалла, а с укреплением на поверхности исходного слоя, что дает, вообще говоря, начало образованию следующего, еще более наружного слоя. Результатом этого предварительного этапа является дырка, как бы «адсорбированная» на поверхности кристалла. Следующим и практически окончательным этапом является замещение этой «поверхностной» дырки атомом *2*, находившимся ранее под ней. Узел, оставшийся вакантным в результате перемещения этого второго атома (на рис. 2 перемещения обоих атомов отмечены стрелками), можно рассматривать как дырку, как бы п о г л о щ е н н у ю кристаллом из окружающего пространства. Рассмотрим для иллюстрации простую кубическую решетку, изображенную схематически на рис. 2, т. е. построенную из элементарных кубиков, и предположим, что каждый атом взаимодействует лишь с ближайшими соседями, с которыми он имеет общие грани. Энергию, которую нужно затратить для отделения двух таких атомов друг от друга, обозначим через U_1. В этом случае «адсорбция» дырки связана с увеличением энергии кристалла на $4U_1$ (так как атом *1* имел в своем первоначальном положении пять соседей, а в конечном — всего лишь одного), тогда как второй этап процесса, связанный с превращением адсорбированной дырки в поглощенную, дальнейшего увеличения энергии не требует. При менее схематизированном представлении о взаимодействии атомов этот второй этап

---

[7] Представление о движении дырок в кристаллической решетке было введено мной в цитированной выше работе 1926 г.

[8] Ср.: W. S c h o t t k y, Z. phys. Chem., 29, 335, 1935.

также связан с некоторым увеличением энергии, хотя значительно меньшим, чем первый. Несмотря на то что в действительности соотношения не столь просты, рассмотренная упрощенная модель дает качественно правильную картину.

Если атомы, вытесненные на поверхность кристалла поглощенными последним дырками, расположены в виде правильного слоя (или нескольких таких слоев), так что эффективный объем кристалла увеличивается без существенного изменения его формы или строения его поверхности, то возрастание энергии в расчете на одну дырку сводится к $3U_1$, т. е. оказывается в точности равным энергии испарения кристалла, отнесенной к одному атому. Это обстоятельство явствует наиболее простым образом из того факта, что испарение кристалла заключается в последовательном удалении атомов с его поверхности и требует (в среднем) энергии, равной половине энергии, необходимой для удаления одного атома изнутри решетки на бесконечное расстояние.[9] Таким образом, перемещение атома изнутри кристалла на его поверхность, т. е. образование дырки путем «неполного испарения», требует в среднем такой же затраты энергии, как и удаление атома с поверхности кристалла в бесконечность, т. е. как его испарение.

Равенство между обеими энергиями должно несколько нарушаться упругой деформацией кристаллической решетки в области, окружающей дырку. Поскольку эта деформация обусловлена стремлением системы атомов, образующих кристалл, к состоянию, соответствующему минимуму потенциальной (или свободной) энергии, она должна сопровождаться некоторым у м е н ь ш е н и е м энергии, так что энергия дыркообразования должна быть несколько меньше энергии испарения.

б) Дислоцированные атомы также могут возникать независимо, т. е. без образования дырок, путем процесса, аналогичного проникновению дырок внутрь кристалла. Процесс этот начинается с перехода одного из поверхностных атомов в ближайшее междоузлие. После этого предварительного этапа тот же атом может переместиться в соседнее междоузлие, лежащее несколько дальше от поверхности кристалла, и превратиться в обыкновенный дислоцированный атом; энергия его при дальнейшем перемещении по междоузлиям остается практически неизменной.

Следует заметить, что рассматриваемый процесс связан с образованием «адсорбированной дырки», которая, однако, в принципе не обязательно должна «заглатываться» кристаллом. Если такого заглатывания поверхностных дырок не происходит, то образование дислоцированных атомов, которое мы раньше называли «внутренним испарением» кристалла, сво-

---

[9] Полная энергия кристалла по отношению к газу, если пренебречь энергией поверхности, равна, очевидно, $-\frac{1}{2}N6U_1 = -3NU_1$, где N — общее число атомов, т. е. равна $-3U_1$ на один атом.

дится, скорее, к «саморастворению» его путем перехода поверхностного слоя или нескольких подобных слоев в межкристаллические поры.

Неоднократно высказывались сомнения в реальном существовании дислоцированных атомов в простых кристаллах на том основании, что атомы не могут влезть в межкристаллические поры, особенно в случае кристаллических решеток компактно упакованного типа. Это соображение было бы правильным в том случае, если бы «недислоцированные» атомы были твердо связаны с соответствующими узлами решетки. На самом деле, однако, они могут смещаться из своих нормальных положений под действием дислоцированного атома так, чтобы дать ему необходимое место. Таким образом, дислоцированный атом должен быть окружен упруго напряженной областью, энергия которой должна составлять заметную долю всей энергии дислокации.

Эту энергию можно грубо оценить, если трактовать кристалл как изотропный упругий континуум, деформированный внедрением в шаровую полость с радиусом r_0 абсолютно твердого шарика с радиусом $r_1 > r_0$. Деформация подобного континуума при отсутствии объемных сил определяется известным уравнением теории упругости

$$(\lambda + \mu)\nabla\theta + \mu\nabla^2\mathbf{u} = 0, \tag{12}$$

где $\mathbf{u}$ обозначает упругое смещение, а $\theta = \mathrm{div}\,\mathbf{u}$ — коэффициент объемного расширения; λ и μ — коэффициенты Лямэ. В рассматриваемом случае, ввиду шаровой симметрии, можно положить

$$\mathbf{u} = -\nabla\varphi, \tag{12a}$$

где φ — функция расстояния r от центра шарика, представляющего собой дислоцированный атом (расширяемое им междоузлие изображается сферической полостью в недеформированном континууме).

Подставляя (12а) в (12) и замечая, что $\nabla\theta = \nabla\,\mathrm{div}\,\nabla\varphi = \nabla\nabla^2\varphi = \nabla^2\nabla\varphi$, получаем

$$\nabla\nabla^2\varphi = 0.$$

Отсюда следует, что $\nabla^2\varphi = 0$ (так как $\nabla^2\varphi$ исчезает на бесконечности) и

$$\varphi = \frac{a}{r},$$

где a — постоянная.

Поле вектора $\mathbf{u}$ оказывается, таким образом, тождественным с электрическим полем точечного заряда:

$$u_x = \frac{ax}{r^3}, \quad u_y = \frac{ay}{r^3}, \quad u_z = \frac{az}{r^3}, \tag{13}$$

т. е. обратно пропорциональным квадрату расстояния.

На первый взгляд можно было бы ожидать, что область, окружающая внедренный в полость шарик (т. е. дислоцированный атом), должна испытать некоторое сжатие. В действительности, однако, объемная деформация θ оказывается равной нулю. Это означает, что объем всего тела возрастает на разность объемов шарика и полости, тогда как плотность его остается неизменной.

Слагающие тензора деформации

$$u_{xx}=\frac{\partial u_x}{\partial x}=\frac{\alpha}{r^3}\left(1-\frac{3x^2}{r^2}\right), \tag{13a}$$

$$u_{xy}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_x}{\partial y}+\frac{\partial u_y}{\partial x}\right)=-\frac{3\alpha xy}{r^5}.$$

Плотность энергии может быть вычислена по формуле

$$\varepsilon=\frac{1}{2}\lambda\theta^2+\mu\left(u_{xx}^2+\ldots+2u_{xy}^2+\ldots\right). \tag{14}$$

Умножая это выражение на $4\pi r^2 dr$ и интегрируя от r_0 до ∞, получаем следующее выражение для полной энергии упругой деформации:

$$W=8\pi\mu\frac{\alpha^2}{r_0^3}. \tag{15}$$

Постоянная α определяется из условия

$$u=\frac{\alpha}{r^2}=r_1-r_0 \quad \text{при} \quad r=r_0,$$

т. е.

$$\alpha=r_0^2(r_1-r_0),$$

откуда получаем окончательно

$$W=8\pi\mu r_0(r_1-r_0)^2. \tag{15a}$$

Полагая здесь $r_0=10^{-8}$ см и $r_1=2r_0$ (последнее значение является, вероятно, преувеличенным), при $\mu=10^{11}$ дин/см^2 находим

$$W=2.5\cdot 10^{-12} \text{ эрг},$$

что соответствует 36 000 кал./моль. Эта энергия имеет тот же порядок величины, что и скрытая теплота испарения.

Заметим, что дырка, образованная изъятием одного из атомов (внутренних) кристаллической решетки, имеет тенденцию к сокращению своих размеров, причем обусловливающая это сокращение упругая деформация решетки имеет такой же характер, как и в случае дислоцированного атома, и описывается уравнением (13), но с отрицательным значением параметра α. Как отмечено выше, эта деформация сопровождается не увеличением,

а уменьшением энергии, так как равновесие кристалла нарушается при извлечении одного из атомов и неизменном расположении окружающих (если принимать во внимание взаимодействие не только ближайших атомов, но и более отдаленных). Устранение центрального атома эквивалентно при этом введению некоторой внешней силы, которая и вызывает упругую деформацию, причем энергия последней равна половине энергии деформации по отношению к этой внешней силе, взятой с обратным знаком. Полная энергия деформации оказывается, таким образом, равной по величине и противоположной по знаку соответствующей упругой энергии.

§ 3. Зависимость степени диссоциации кристаллической решетки от температуры и давления

Число дырок N' и дислоцированных атомов N'' в кристалле с данным общим числом атомов N определяется его температурой T и объемом V или давлением p и, поскольку дело касается состояния статистического равновесия, совершенно не зависит от способа возникновения этих дислоцированных атомов и дырок: совместного (внутри кристалла) или раздельного (на его поверхности).

На первый взгляд может показаться, что если они возникают совместно, путем процессов диссоциации, рассмотренных в предыдущем параграфе, то числа их N' и N'' должны быть одинаковы. Этот вывод является, однако, неправильным, ввиду того что как дырки, так и дислоцированные атомы, возникшие совместно внутри кристалла, могут диффундировать независимо друг от друга к его поверхности и исчезать за ней, если число их превышает статистически равновесное значение, точно так же как дополнительные дырки или дислоцированные атомы могут диффундировать от поверхности кристалла внутрь, возникая путем «растворения пустоты» (неполного испарения) или «саморастворения» (внутреннего испарения).

Таким образом, при заданных значениях температуры и давления реальный кристалл в состоянии статистического равновесия можно рассматривать как насыщенный раствор N' дырок и N'' дислоцированных атомов в кристаллической решетке, состоящей из $N-N''$ правильно расположенных атомов одинакового сорта и содержащей $N-N''+N'$ узлов, между которыми могут распределиться атомы кристалла.

Ввиду малости чисел N' и N'' по сравнению с N мы будем в дальнейшем отождествлять числа $N-N''$ и $N-N''+N'$ с N.

Заметим, что дырки образуют в кристаллической решетке раствор типа «замещения» — в том смысле, что каждая дырка заменяет отсутствующий атом решетки, тогда как дислоцированные атомы образуют раствор типа «внедрения», располагаясь в междоузлиях подобно тому, как это имеет место, например, в случае раствора углерода в железе.

Если принимать во внимание, что образование дырок связано с увеличением эффективного (т. е. макроскопического) объема кристалла, а обра-

зование дислоцированных атомов (без дырок) — с его уменьшением, то изменение объема кристалла при образовании в нем N' дырок и N'' дислоцированных атомов может быть представлено формулой

$$\Delta V = N'v' - N''v'', \tag{16}$$

где v' — объем, занимаемый одним атомом кристаллической решетки при правильном его расположении, уменьшенный на объемное сжатие дырки, а v'' — тот же объем, уменьшенный на расширение межкристаллической поры, содержащей дислоцированный атом.[10]

Обозначая далее через U' и U'' увеличение потенциальной энергии, связанное с образованием одной дырки или одного дислоцированного атома (предполагая, что он возникает независимо, за счет поверхностного механизма), получаем для изменения энергии реального кристалла, содержащего N' дырок и N'' дислоцированных атомов, выражение

$$\Delta W = N'U' + N''U''. \tag{17}$$

Это выражение, так же как и (16), соответствует предположению о том, что дырки и дислоцированные атомы представляют собой изолированные образования, не взаимодействующие друг с другом. При относительной малости чисел N' и N'' в сравнении с N это условие можно считать выполненным. В случае более значительных концентраций следовало бы учитывать возможность скопления двух (или более) дырок в соседних узлах решетки, что соответствовало бы уменьшению энергии, приходящейся на одну дырку. Можно показать далее, что в этом случае дырки должны были бы иметь тенденцию концентрироваться вокруг дислоцированных атомов, а последние — вокруг дырок, подобно тому как это имеет место в случае положительных и отрицательных ионов согласно дебай-хюккелевской теории растворов электролитов.

Предельной формой этой тенденции является образование предиссоциированных атомов, число которых N''' может быть больше N' и N'', если энергия одного из таких атомов U''' меньше U' и U''.

При отсутствии взаимодействия между разными нарушениями правильности решетки число нарушений каждого типа (дырки, дислоцированные и предиссоциированные атомы) может быть определено независимо от других из условия минимума той части свободной энергии (или термодинамического потенциала) кристалла, которая обусловливается их присутствием.

Так, например, для определения равновесного числа N' дырок мы должны принять во внимание то обстоятельство, что они могут быть распределены по $N - N'' + N' \approx N$ узлам решетки

$$\frac{N!}{N'!\,(N-N')!}$$

[10] Величина v'' должна, вообще говоря, иметь положительное значение, но в некоторых случаях она может оказаться и отрицательной.

способами, чему соответствует энтропия

$$S' = k \ln \frac{N!}{N'!\,(N-N')!}.$$

При этом для той части свободной энергии кристалла, которая обусловлена присутствием дырок, получается выражение

$$F' = N'U' - kT\,[\ln N! - \ln N'! - \ln (N-N')!]. \tag{18}$$

При отыскании минимума F' как функции N' заметим, что

$$\ln N'! = \sum_{x=1}^{N'} \ln x \approx \int_1^N \ln x dx, \text{ так что } \frac{\partial \ln N'!}{\partial N'} \approx \ln N',$$

и, аналогичным образом, $\frac{\partial}{\partial N'} \ln (N-N')! \approx -\ln (N-N')$.

Условие $\frac{dF'}{dN'} = 0$ сводится, таким образом, к уравнению

$$U' + kT \ln \frac{N'}{N-N'} = 0,$$

т. е.

$$\frac{N'}{N-N'} = e^{-\frac{U'}{kT}},$$

или, ввиду малости N' в сравнении с N,

$$N' = Ne^{-\frac{U'}{kT}}. \tag{19}$$

Для того чтобы определить зависимость N' от внешнего давления, необходимо исходить не из свободной энергии, а из термодинамического потенциала

$$G' = F' + p\Delta V',$$

где $\Delta V' = N'v'$ — дополнительный объем кристалла, обусловленный дырками. При этом вместо (19) получается формула

$$N' = Ne^{-\frac{U'+pv'}{kT}}. \tag{19a}$$

Следует, впрочем, заметить, что эта формула не учитывает одного весьма существенного обстоятельства, а именно зависимости энергии U' от объема кристалла V, а следовательно, и от давления, которому он подвергается. Зависимость эта сводится к уменьшению U' при возрастании V, обусловленному уменьшением сил взаимодействия между атомами при увеличении

их расстояний друг от друга. При изменении V в не слишком широких пределах можно представить зависимость U' от V линейным соотношением

$$U' = U'_0 - \beta (v - v_0),$$

где $v = \frac{V}{N}$ — объем, приходящийся на один атом, а v_0 — нормальное значение этого объема при $p = 0$.

Далее, можно выразить $v - v_0$ через p при помощи обычного соотношения

$$\frac{v - v_0}{v_0} = -\frac{1}{K} p,$$

где K — модуль сжимаемости кристалла. Таким образом, зависимость U' от p принимает вид

$$U' = U'_0 + \frac{\beta}{K} v_0 p. \tag{19b}$$

Это выражение должно быть подставлено в формулу (19a). При этом влияние второго члена в (19b) может оказаться более существенным, нежели влияние члена pv' в показателе (19a).

Необходимо отметить далее, что вследствие теплового расширения кристалла энергия U' должна изменяться не только с давлением, но и с температурой. Представляется естественным предположить линейную зависимость v от p и T, в соответствии с формулой

$$\frac{v - v_0}{v_0} = -\frac{1}{K} p + \alpha T,$$

где v_0 — значение v при $p = 0$ и $T = 0$, а α — коэффициент теплового расширения. Мы получаем при этом вместо формулы (19b) следующую:

$$U' = U'_0 + v_0 \beta \left(\frac{1}{K} p - \alpha T \right). \tag{19c}$$

При подстановке этого выражения, в котором U'_0 представляет собой значение энергии дыркообразования при $p = 0$ и $T = 0$, в формулу (19) последняя принимает вид

$$N' = A' e^{-\frac{U'_0 + \omega' p}{kT}}, \tag{20}$$

где

$$A' = N e^{\frac{v_0 \beta \alpha}{k}} \tag{20a}$$

и

$$\omega' = \frac{v_0}{K} \beta + v'. \tag{20b}$$

В последнем выражении можно подразумевать под v' значение v_0', так как соответствующим поправочным членом в произведении $\omega' p$ можно пренебречь.

Совершенно аналогичные соображения относятся к зависимости от температуры и давления числа дислоцированных и предиссоциированных атомов. Для первого получается выражение

$$N'' = Ne^{-\frac{U''+pv''}{kT}},$$

а для второго

$$N''' = zNe^{-\frac{U'''+pv'''}{kT}},$$

где множитель z равен числу междоузлий, окружающих один узел. Появление его объясняется тем, что при рассмотрении предиссоциированных атомов необходимо учитывать z различных возможностей расположения каждого такого атома около соответствующей дырки.

Формула (19) совершенно аналогична формуле (4) для плотности насыщенного пара, находящегося в равновесии с кристаллом. Эта аналогия непосредственно вытекает из аналогии процессов испарения и саморастворения, или «внутреннего испарения» кристалла. При выводе (19) мы не учли того обстоятельства, что колебательное движение атома в междоузлии несколько отличается от колебательного движения в узле. Это обстоятельство может быть учтено путем введения соответствующей поправки в выражение (18) для свободной энергии.

Если не принимать во внимание кинетической энергии, то для свободной энергии гармонического линейного осциллятора, притягиваемого к положению равновесия силой $f\xi$, где ξ — расстояние от этого положения, получается выражение

$$\psi = -kT \ln Z,$$

где $Z = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}f\xi^2/kT} d\xi = \sqrt{\frac{2\pi kT}{f}}$.

В случае изотропного трехмерного осциллятора, каковым является атом, колеблющийся около положения равновесия в узле кристаллической решетки, предыдущее выражение для ψ должно быть утроено. Мы получаем, таким образом:

$$\psi = -\frac{3}{2} kT \ln \frac{2\pi kT}{f}. \tag{21}$$

Такое же выражение получается для свободной энергии атома, колеблющегося около междоузлия, с заменой коэффициента квазиупругой силы f несколько отличным коэффициентом f''. Отсюда следует, что при

переходе атома из узла в междоузлие его свободная энергия изменяется на величину

$$\Delta\psi = -\frac{3}{2}kT\ln\frac{f''}{f} = 3kT\ln\frac{\nu''}{\nu}, \tag{21a}$$

где $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$ и $\nu'' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f''}{m}}$ — соответствующие частоты колебаний.

Исправленное выражение для той части свободной энергии кристалла, которая обусловлена его «саморастворением», получается прибавлением к формуле вида (18) произведения $\Delta\psi$ на N'' и, следовательно, имеет вид

$$F'' = N''\left(U'' + 3kT\ln\frac{\nu''}{\nu}\right) - kT\left[\ln N! - \ln N''! - \ln(N - N'')!\right]. \tag{22}$$

Таким образом, рассматриваемая поправка сводится к замене энергии U'' образования дислоцированного атома соответствующей свободной энергией

$$U'' + 3kT\ln\frac{\nu''}{\nu}.$$

В результате вместо выражения (20) получаем следующее выражение для числа дислоцированных атомов:

$$N'' = \left(\frac{\nu}{\nu''}\right)^3 N e^{-\frac{U''+pv''}{kT}}. \tag{23}$$

Это выражение может быть получено непосредственно из принципа Больцмана (без помощи термодинамических функций) в форме, аналогичной соотношению (3).

Обозначим потенциальную энергию атома, колеблющегося вблизи узла, через $\frac{1}{2}f(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$, где ξ, η, ζ — прямоугольные слагающие его смещения, а вблизи междоузлия — через $U'' + \frac{1}{2}f''(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$ (постоянная U'' представляет собой выражение потенциальной энергии при переходе из узла в междоузлие, не сопровождающемся колебаниями).

Отношение вероятности нахождения атома в любом из N вакантных междоузлий решетки к вероятности нахождения его в одном из узлов, согласно принципу Больцмана,

$$\frac{P''}{P} = \frac{\iiint e^{-\left[U'' + \frac{1}{2}f''(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\right]/kT}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta}{\iiint e^{-\frac{1}{2}\frac{f(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}{kT}}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta}.$$

При этом число междоузлий (так же как и в термодинамическом выводе) считается равным числу узлов.

Отождествляя отношение $\frac{P''}{P}$ с отношением $\frac{N}{N-N''} \approx \frac{N''}{N}$, получаем

$$\frac{N''}{N} = \left(\frac{f}{f''}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{U''}{kT}},$$

что совпадает с формулой (23).

При вычислении числа дырок подобная же поправка должна быть введена соответственно для перехода атома из внутренней области кристалла на его поверхность.

Случай предиссоциации может быть трактован аналогично случаю диссоциации.

Поскольку энергия дыркообразования в кристалле близка к энергии испарения, концентрация дырок (т. е. число их в единице объема кристалла) должна быть приблизительно равна концентрации насыщенного пара кристалла при той же температуре. Что же касается числа дислоцированных атомов, то даже при $U' = U''$ оно должно было бы быть несколько отличным от числа дырок, если только частоты колебаний ν и ν' отличны друг от друга. В случае одинаковости их и одинаковости энергий ($U' = U''$) можно было бы приписать происхождение беспорядка в кристалле (т. е. наличия в нем дырок и дислоцированных атомов в равном числе $N' = N''$) одному лишь процессу диссоциации (два других процесса не повлияли бы при этом на результат). Условие равновесия выразилось бы при этом соотношением, характеризующим бимолекулярные реакции, например, диссоциацию двухатомного газа —

$$\frac{N'^2}{N} = K.$$

Здесь $K = Ne^{-\frac{U}{kT}}$, где U — энергия диссоциации, равная сумме $U' + U'' = 2U'$.

В общем случае, т. е. при неодинаковости числа N' и N'', остается в силе более общее соотношение, выражающее условие равновесия между недиссоциированными атомами и продуктами диссоциации,

$$\frac{N'N''}{N} = K = Ne^{-\frac{U'+U''}{kT}}.$$

Мы не будем, однако, останавливаться более подробно на этом вопросе.

§ 4. Кинетика структурных нарушений и тепловое движение нарушителей порядка в кристаллах

Дырки и дислоцированные атомы не остаются раз навсегда в том месте, где они возникли, но время от времени смещаются в одно из окружающих эквивалентных положений на расстояние δ (равное δ', δ''), отвечающее, если не в точности, то по порядку величины, расстоянию между соседними атомами в идеальной кристаллической решетке. Число подобных экви-

валентных положений, очевидно, равно числу ближайших соседей, т. е. координационному числу решетки z.

«Нарушитель порядка», т. е. дырка или дислоцированный атом, сохраняет неизменное положение в течение некоторого промежутка времени, среднее значение которого составляет τ (равно τ', τ''). Фактически этот промежуток времени может быть как длиннее, так и короче τ. Вероятность того, что время оседлой жизни будет больше или равно t, выражается формулой

$$p(t) = e^{-\frac{t}{\tau}},$$

которая уже была нами приведена выше (§ 1) для аналогичного случая обычного испарения.

Отношение

$$w = \frac{\delta}{\tau} \tag{24}$$

может быть определено как средняя скорость перемещения рассматриваемого «нарушителя» в кристаллической решетке. Его движение имеет беспорядочный характер в том смысле, что последовательные перемещения, из которых оно слагается, имеют независимые друг от друга направления. Таким образом, рассматриваемое перемещение напоминает движение молекул газа, причем расстояние δ играет роль средней длины свободного пробега λ. Разница заключается в том, что в случае газа длины пробегов неодинаковы и распределены по закону Клаузиуса (так, что вероятность пробега, равного или большего x, равна $e^{-\frac{x}{\lambda}}$), тогда как в нашем случае элементарные перемещения имеют одну и ту же величину δ. Другое отличие, также мало существенное, заключается в том, что в случае газа направление каждого пробега может быть произвольным, тогда как рассматриваемые нами элементарные перемещения могут иметь лишь ограниченное число направлений (z).

Мы видим, таким образом, что тепловое движение в кристаллах, по крайней мере при высоких температурах, не сводится к малым колебаниям около неизменных положений равновесия, как это предполагается обычно, но представляет собой комбинацию такого рода колебаний с последовательным рядом элементарных перемещений положений равновесия по узлам решетки (из занятого в соседний вакантный) в случае движения дырок или по междоузлиям в случае дислоцированных атомов; кроме того, конечно, возможны перемещения из узла в соседнее междоузлие (при диссоциации) или обратно из междоузлия в близлежащий вакантный узел (при рекомбинации). В результате атомы блуждают по всему кристаллу, непрерывно перемешиваясь, совершенно подобно тому, как это имеет место в газе, но, конечно, гораздо медленнее. Наличие у кристаллического состояния этой черты сходства с газообразным состоянием позволяет рас-

сматривать реальное твердое тело как своего рода синтез идеального кристалла и идеального газа.

Средняя скорость w, с которой атомы движутся по кристаллу, значительно меньше средней скорости их колебательного движения $\bar{v} \approx \sqrt{\frac{kT}{m}}$, практически совпадающей со средней скоростью поступательного движения в газообразном состоянии при той же температуре. Полагая $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$, имеем, так же как и в случае испарения (см. ниже),

$$\frac{w}{\bar{v}} = \frac{\delta}{\tau_0 \sqrt{\frac{kT}{m}}} e^{-\frac{U}{kT}}.$$

При $\delta = 10^{-8}$ см и $\tau_0 = 10^{-13}$ сек. получаем для отношения $\frac{\delta}{\tau_0}$ значение 10^5 см/сек. — того же порядка величины, что и средняя скорость теплового движения $\sqrt{\frac{kT}{m}}$ при комнатной температуре. Таким образом, приблизительно

$$w \approx \bar{v} e^{-\frac{U}{kT}},$$

т. е. скорость перемешивания атомов в кристалле примерно в $e^{-\frac{U}{kT}}$ раз меньше, чем в газе.

В случае газа скорость перемешивания частиц при данном значении скорости теплового движения v зависит еще от средней длины свободного пробега λ, возрастая прямо пропорционально этой длине, т. е. прямо пропорционально произведению $v\lambda$. Одна треть этого произведения

$$D = \frac{1}{3} v\lambda \tag{25}$$

представляет собой, как известно, к о э ф ф и ц и е н т д и ф ф у з и и или, вернее, «самодиффузии» газа, определяющий его вязкость и теплопроводность как свойства, обусловленные выравниванием макроскопического количества движения частиц и их средней тепловой энергии при взаимном перемешивании.

Обозначая через τ среднюю длительность свободного пробега частицы газа и полагая $v = \frac{\lambda}{\tau}$, мы можем переписать предыдущую формулу в виде

$$D = \frac{1}{3} \frac{\lambda^2}{\tau}. \tag{25a}$$

Обозначим через r фактическую (переменную) длину пробега частицы. Согласно формуле Клаузиуса, среднее значение r

$$\bar{r} = \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{\lambda}} \frac{dr}{\lambda} = \lambda.$$

Записывая аналогичным образом среднее значение r^2, получаем

$$\overline{r^2} = \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{r}{\lambda}} \frac{dr}{\lambda} = 2\lambda^2.$$

Таким образом, формула (25а) эквивалентна следующей:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\overline{r^2}}{\tau}. \tag{25b}$$

Это выражение для коэффициента диффузии (или самодиффузии) было получено Эйнштейном в его теории броуновского движения. Оно остается в силе для всякого беспорядочного движения при условии, что перемещения, совершаемые частицей за два последовательных промежутка времени длительности τ, имеют совершенно независящие друг от друга направления. Это условие ограничивает выбор времени τ некоторым минимальным значением, которое в случае газов, как мы только что видели, совпадает со средней длительностью свободного пробега. В случае движения нарушителей порядка в кристаллах минимальное допустимое значение τ может быть отождествлено со средней длительностью пребывания нарушителя в одном и том же месте (узле или междоузлии), так как последующие элементарные перемещения этого нарушителя не зависят друг от друга в отношении своего направления. Что касается их величины, то она должна считаться одинаковой для нарушителей каждого типа. Полагая соответственно этому $\overline{r^2} = \delta^2$ (где $\delta = \delta'$ в случае дырок и $\delta = \delta''$ — в случае дислоцированных атомов), получаем следующее выражение для коэффициента диффузии:

$$D = \frac{1}{6} \frac{\delta^2}{\tau}. \tag{26}$$

Это выражение может быть получено совершенно строгим образом путем рассуждения, аналогичного тому, которое было применено Эйнштейном в теории броуновского движения, если предполагать, что нарушитель может перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях на отрезки длиною δ. При иных направлениях элементарных перемещений численный коэффициент в выражении для D может иметь значения, отличные от $\frac{1}{6}$.[11]

[11] В общем случае его значение равно $1/z\,\overline{\cos^2\theta}$, где θ — угол, образуемый направлением перемещения с какой-либо осью, а $\overline{\cos^2\theta}$ — среднее значение $\cos^2\theta$ для z возможных перемещений различного направления.

Так как величина δ предполагается известной, то единственной величиной, которую нужно определить для полного описания «броуновского», или «диффузного», движения нарушителей в кристалле, является его среднее время жизни или средняя длительность сохранения определенного положения τ.

Рассмотрим сначала случай единичной дырки. Каждый из окружающих ее атомов имеет равные шансы попасть в нее, что эквивалентно перемещению дырки на его исходное место.

Потенциальная энергия одного из этих атомов (в предположении, что все остальные покоятся в соответствующих узлах решетки) при его перемещении из исходного положения (являющегося новым положением дырки) в новое (являющееся исходным для дырки) должна изменяться по закону, представленному сплошной кривой на рис. 3, т. е. кривой, имеющей вид «потенциального барьера», отделяющего друг от друга две эквивалентные потенциальные ямы, или дырки.

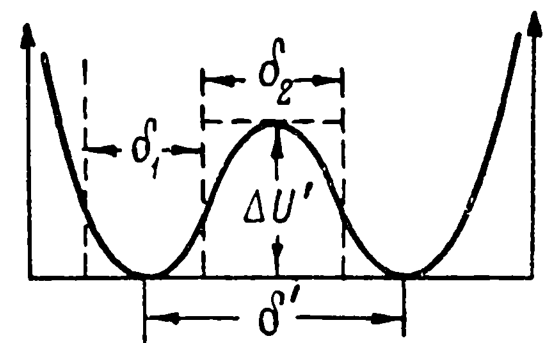


Рис. 3.

Для простоты заменим этот барьер прямоугольным барьером постоянной высоты $\Delta U'$ по отношению к уровню обеих дырок. Вероятность P_1 обнаружить рассматриваемый атом в одной из дырок (положим, левой) должна быть связана в этом случае соотношением Больцмана с вероятностью P_2 обнаружить его на вершине (плоской) разделяющего их барьера:

$$\frac{P_2}{P_1}=\frac{\delta_2}{\delta_1}e^{-\frac{\Delta U'}{kT}},$$

где δ_1 и δ_2 обозначают соответственно ширину потенциальной ямы и барьера.

Так как вероятность какого-либо положения пропорциональна длительности времени, проводимого в этом положении, отношение $\frac{P_2}{P_1}$ может быть заменено отношением соответствующих промежутков времени $\frac{t_2}{t_1}$. Мы получаем, таким образом:

$$\frac{t_2}{t_1}=\frac{\delta_2}{\delta_1}e^{-\frac{\Delta U'}{kT}}.$$

Рассматриваемый атом может перескочить через барьер, лишь получив случайно, благодаря взаимодействию с соседними атомами, кинетическую энергию, равную или бóльшую «высоты» барьера $\Delta U'$, и имея при этом скорость, направленную слева направо. Перескочив через барьер в правую дырку, атом тотчас же вернулся бы обратно, если бы его повышенная кинетическая энергия при этом полностью восстановилась. Мы предположим, однако, что в действительности если не вся эта энергия, то по крайней мере

часть ее практически мгновенно отдается данным атомом его новым соседям, так что в правую дырку атом попадает с кинетической энергией, меньшей $\Delta U'$, т. е. недостаточной для возвращения в левую. Это предположение основывается на том обстоятельстве, что соседние атомы кристалла очень сильно взаимодействуют друг с другом. Строгое обоснование его представляет собой сложную задачу, которую до сих пор никто еще не пытался решить. Оно является весьма существенным для всего дальнейшего изложения и будет называться нами гипотезой «мгновенного сбрасывания» избыточной кинетической энергии. При этом имеется в виду сбрасывание атомом избыточной кинетической энергии за время, не превышающее периода его колебаний около положения равновесия, определяемого в предположении неподвижности окружающих атомов. Следует заметить, что это предположение несовместимо с нашей гипотезой, ибо обмен энергией между данным атомом и окружающими атомами возможен лишь в том случае, если последние могут участвовать в колебательном движении наряду с первым.

Выход из противоречия состоит в трактовке процесса перехода атома от одной дырки к другой как сложного процесса, в который наряду с этим атомом, играющим главную роль, вовлечено в большей или меньшей степени определенное количество других атомов. Общий метод рассмотрения процессов перехода такого рода был развит Поланьи, Вигнером и Эйрингом [12] применительно к проблемам химической кинетики. Этот метод связан со значительными трудностями и практически приводит к тем же результатам, что и простая теория, развитая выше.

При рассмотрении этого колебательного движения было бы правильнее трактовать все атомы тела как единую связанную систему (подобно тому, как делается в дебаевской теории теплоемкостей). Однако такая трактовка связана с большими трудностями и вряд ли могла бы привести к результатам, существенно отличным от тех, которые получаются с помощью излагаемой элементарной теории. Заметим, что в этой теории ошибка, связанная с индивидуальным рассмотрением колебательного движения отдельных атомов в предположении неподвижности остальных, компенсируется за счет эффекта мгновенного сбрасывания избыточной кинетической энергии после перехода атома через потенциальный барьер. Таким образом, возвращение атома из правой дырки в исходную левую может произойти в среднем только через время t_1, необходимое для повторного накопления избыточной кинетической энергии, превышающей $\Delta U'$, если в течение этого времени дырка не была замещена каким-либо другим атомом.

Величина t_1 является, следовательно, мерой времени, необходимого для накопления данным атомом кинетической энергии, равной или боль-

---

[12] См., например: M. G. Evans and M. Polanyi, Trans. Far. Soc., 31, 875, 1935; A. E. Stearn and H. Eyring, J. Chem. Phys., 3, 778, 1935; Chem. Rev., 29, 509, 1941.

шей $\Delta U'$, тогда как величина t_2 — мерой времени, достаточного для возвращения кинетической энергии атома к средней норме, соответствующей заданной температуре тела.

Так как средняя кинетическая энергия равна $\frac{1}{2}kT$ (на одну степень свободы) для любого положения атома, т. е. независимо от его потенциальной энергии, он должен проходить через барьер в среднем с той же скоростью $\sqrt{\frac{kT}{m}}$, с которой он колеблется, оставаясь в одной из дырок. Отсюда следует, что время t_2, необходимое для перехода из одной дырки в соседнюю, равно $\frac{\delta_2}{\sqrt{\frac{kT}{m}}}$. Среднее время, в течение которого атом остается связанным с исходным положением, выражается, следовательно, формулой

$$t_1 = t_2 \frac{\delta_1}{\delta_2} e^{\frac{\Delta U'}{kT}} = \frac{\delta_1}{\sqrt{\frac{kT}{m}}} e^{\frac{\Delta U'}{kT}}.$$

Отношение $\frac{\delta_1}{\sqrt{\frac{kT}{m}}}$ при средних температурах приблизительно равно периоду τ_0' колебаний атома около положения равновесия (рядом с вакантным узлом решетки), так что предыдущее соотношение может быть переписано в виде

$$\tau' = \tau_0' e^{\frac{\Delta U'}{kT}}, \tag{27}$$

где τ' обозначает то же самое, что и t_1.

Это соотношение практически не зависит от специальной формы потенциального барьера, которая была принята при его выводе. В случае барьера, изображенного плавной (сплошной) линией на рис. 3, оно может быть получено совершенно таким же образом, как выражение (10а) для средней длительности жизни атома твердого тела на его поверхности; испарению атома в окружающий объем V в рассматриваемом случае соответствует переход из дырки на вершину потенциального барьера, причем высота этого барьера $\Delta U'$, которую мы будем называть э н е р г и е й а к т и в а ц и и, играет роль энергии испарения, а ширина барьера — роль объема V.

Аналогия между подъемом атома со дна исходной ямки на вершину барьера, отделяющего ее от соседней ямки, и процессом испарения имеет место лишь в том случае, если при движении через вершину барьера полная энергия атома остается практически неизменной, т. е. если можно пренебречь обменом энергией между ним и окружающими атомами за короткий промежуток времени, который требуется для этого прохождения.

В действительности рассматриваемый обмен энергией происходит в течение всего путешествия из одной ямки в другую; ошибка, обусловленная неучетом обмена на вершине барьера (или вблизи последней), сводится на нет при предположении о повышенной скорости сбрасывания избыточной энергии при спуске с этой вершины в новую ямку.

Что касается этого «спуска», то он аналогичен явлению, обратному испарению, т. е. конденсации атома пара на поверхности твердого тела. Как уже упоминалось выше (§ 1), при ударе атома о поверхность кристалла он не обязательно прилипает к ней, но может отразиться от нее. Этому отражению соответствовало бы в нашем случае мгновенное возвращение атома в исходную дырку.

Если вероятность этого отражения, обусловленного недостаточно быстрым сбрасыванием кинетической энергии, в которую превращается потенциальная энергия сил притяжения, обозначить через r, то скорость конденсации, а следовательно, и пропорциональная ей вероятность испарения за единицу времени $\alpha = \nu_0 e^{-\frac{U_0}{kT}}$, должна быть уменьшена в отношении $(1-r) : 1$.

Вводя соответствующий коэффициент отражения r', равный вероятности мгновенного возвращения из новой дырки в исходную, мы должны уменьшить вероятность эффективного перехода из первой дырки во вторую в отношении $(1-r') : 1$, что соответствует увеличению средней длительности жизни атома в исходной дырке в отношении $1 : (1-r')$, т. е. замене (27) выражением

$$\tau' = \frac{\tau_0'}{1-r'} e^{\frac{\Delta U'}{kT}}. \qquad (27a)$$

Практически, однако, для огромного большинства тел вероятность r' можно считать равной нулю.

Выражения (27) и (27а) могут быть приложены при условии соответствующего изменения в обозначениях (два штриха вместо одного) к диффузионному движению дислоцированных атомов из одного междоузлия в другое, причем энергия $\Delta U''$ соответствует потенциальному барьеру, подобному тому, который изображен на рис. 3.

Мы предполагали до сих пор, что движение каждого атома в кристаллической решетке происходит таким образом, как если бы остальные атомы не принимали в этом движении никакого участия, оставаясь в своих нормальных равновесных положениях. На самом деле при внедрении какого-либо атома из узла решетки в одно из ее междоузлий окружающие атомы должны податься в сторону, чтобы дать ему место. Точно так же при перемещении дислоцированного атома из одного междоузлия в соседнее атомы, окружающие исходное междоузлие, должны приближаться к своим нормальным равновесным положениям (в узлах решетки), тогда

как атомы, окружающие новое положение равновесия, должны в свою очередь «расступиться».

Влияние, оказываемое этим «сопроводительным» движением окружающих атомов на вероятность перемещения рассматриваемого атома из одного узла или междоузлия в соседнее, может быть учтено, на первый взгляд, надлежащим определением потенциальной энергии U или ΔU. Фактически положение осложняется тем, что тепловое движение данного атома нельзя рассматривать изолированно от движения его соседей. Таким образом, при рассмотрении вопроса о перемещении какого-либо атома необходимо принимать во внимание комплекс, образуемый как этим атомом, так и всеми окружающими атомами, и даже, строго говоря, все тело в целом. С этой точки зрения, согласно теории Поланьи—Вигнера—Эйринга, переход данного атома через вершину барьера, отделяющего его исходное положение равновесия от нового, следует рассматривать как особого рода ф л у к т у а ц и ю, вероятность которой определяется при заданной температуре тела не увеличением потенциальной энергии данного атома, а увеличением свободной энергии ΔF всей системы, или, при заданном внешнем давлении, увеличением ее термодинамического потенциала $\Delta\Phi$. Заменяя ΔU через $\Delta\Phi$ и вспоминая, что $\Delta\Phi = \Delta W - T\Delta S + p\Delta V$, где ΔS — возрастание энтропии, а ΔV — увеличение объема тела, связанные с рассматриваемой флуктуацией (т. е. достижением вершины барьера), мы получаем следующее выражение для средней длительности жизни атома в данном равновесном положении:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta S}{k}} e^{-\frac{\Delta W + p\Delta V}{kT}}. \tag{27b}$$

Выражение этого вида было впервые введено в кинетику химических реакций Поланьи, Вигнером и Эйрингом; последний применил его впоследствии к процессам рассматриваемого типа. Теория не дает, однако, возможности фактически вычислить величины ΔW, ΔS и ΔV, соответствующие промежуточному состоянию. Она ограничивается лишь установлением того принципа, что переход из одного устойчивого состояния в соседнее осуществляется через такое промежуточное состояние, которому соответствует меньшее значение максимума $\Delta\Phi$, чем всем соседним. Другими словами, если рассматриваемое перемещение (связанное с пересадкой атома) описывается некоторой координатой x, то в точке перевала (вершине барьера) $\Delta\Phi$ имеет максимум относительно x, который вместе с тем является минимумом по отношению ко всем остальным координатам, определяющим конфигурацию рассматриваемой системы («седлообразная точка»). Этим обстоятельством объясняется тот факт, что величинам ΔW, ΔS и ΔV, характеризующим промежуточное состояние, можно приписать вполне определенные значения, несмотря на то что промежуточные состояния могут в принципе быть весьма различными: в подавляющем числе случаев переход осуществляется через такие про-

межуточные состояния, для которых $\Delta\Phi_{max}$ (как функция от x) имеет наименьшее значение (как функция остальных координат).[13]

Наше основное положение, состоящее в том, что возвращение атома из его конечного положения — в правой дырке — в первоначальное может произойти только по прошествии времени, равного по порядку величины тому, которое требовалось для накопления энергии $\Delta U'$, необходимой для пересадки из левой дырки в правую, не устанавливается в теории Поланьи—Вигнера—Эйринга с большей строгостью, чем в нашей теории.

Диффузионное движение одних лишь дырок привело бы к полному перемешиванию атомов кристалла в течение, быть может, весьма значительного времени. В действительности это перемешивание атомов может осуществиться также путем перехода их (на поверхности или внутри кристалла) из узла в междоузлие (диссоциация) и последующих перемещений от одного междоузлия к соседнему до тех пор, пока дислоцированный атом не достигнет вновь поверхности кристалла или не наткнется на дырку; заполнив последнюю, он снова возвращается на более или менее значительное время к оседлому образу жизни в н о в о м узле кристаллической решетки.

Число подобных рекомбинационных процессов в состоянии статистического равновесия равно числу обратных процессов, т. е. процессов диссоциации, ведущих к образованию дислоцированного атома и дырки (промежуточную стадию «предиссоциации» при этом не будем принимать во внимание).

Предположим сначала, что дырки остаются неподвижными, и вычислим среднюю длину пути l, проходимого дислоцированным атомом от какого-либо исходного положения до рекомбинации с какой-либо дыркой. Эта длина может быть определена, так же как и в случае газа, из того условия, что объем трубки длиной l с поперечным сечением $s=\pi\delta^2$ (где δ — эффективное расстояние, при котором оказывается возможной рекомбинация между дислоцированным атомом и дыркой) равняется среднему объему кристалла, приходящемуся на одну дырку, т. е. обратному значению концентрации дырок $n'=\frac{N'}{V}$. Мы имеем, таким образом:

$$l=\frac{1}{sn'}. \tag{28}$$

Пусть l состоит из $\frac{l}{\delta''}$ элементарных перемещений, каждое из которых совершается в среднем в течение времени τ''. Отсюда следует, что дисло-

---

[13] В теории Поланьи—Вигнера—Эйринга формула (27b) записывается обычно в несколько ином виде, соответствующем замене τ_0 на $\frac{h}{kT}$, где h — постоянная Планка. Это отличие связано с несколько иным определением величины $\Delta\Phi$ и не имеет принципиального значения; ясно, что при высоких температурах квантовые эффекты не должны играть роли и что константа h в предэкспоненциальном множителе должна сокращаться.

цированный атом при своей «кочевке» по междоузлиям натыкается на дырку в среднем через время

$$t = l\frac{\tau''}{\delta''} = \frac{l}{w''},$$

т. е.

$$t = \frac{1}{sn'w''}, \tag{29}$$

где w'' — средняя скорость перемещения, определяемая формулой

$$w'' = \frac{\delta''}{\tau''} = \frac{\delta''}{\tau_0''} e^{-\frac{U''}{kT}}. \tag{30}$$

Величина, обратная t, может быть определена как вероятность встречи («столкновения») дислоцированного атома с дыркой за единицу времени. Так как подобная встреча практически эквивалентна рекомбинации, общее число рекомбинаций между дислоцированными атомами и дырками в единице объема кристалла за единицу времени оказывается равным

$$Q = sw''n'n''.$$

Для того чтобы учесть подвижность дырок, нужно заменить w'' средней скоростью w перемещения дислоцированного атома по отношению к дырке. Так же как и в случае столкновений между молекулами газа, эта средняя скорость определяется формулой

$$w = \sqrt{w'^2 + w''^2} = \sqrt{\left(\frac{\delta'}{\tau'}\right)^2 + \left(\frac{\delta''}{\tau''}\right)^2}. \tag{30a}$$

Таким образом,

$$Q = swn'n''. \tag{31}$$

Подставляя сюда выражения

$$n' = ne^{-\frac{U'}{kT}}, \quad n'' = ne^{-\frac{U''}{kT}}$$

для концентрации дырок и дислоцированных атомов (n — общее число атомов кристалла или узлов кристаллической решетки в единице объема), получаем окончательно

$$Q = wsn^2e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{31a}$$

где $U = U' + U''$.

В состоянии статистического равновесия число рекомбинаций, определяемое этой формулой, равно числу процессов диссоциации, происходя-

щих в единице объема кристалла за единицу времени. Таким образом, вероятность процесса, отнесенная к единице времени,

$$p = wsne^{-\frac{U}{kT}}. \tag{32}$$

Обратное значение ее представляет собой среднее время θ, в течение которого какой-либо атом остается связанным с одним и тем же узлом кристаллической решетки, прежде чем покинуть этот узел и перейти от оседлого образа жизни к кочевке по междоузлиям.[14]

Если одна из этих двух скоростей, скажем, w', мала по сравнению с другой (w''), то можно положить $w = \frac{\delta''}{\tau_0''} e^{-\frac{\Delta U''}{kT}}$. Так как, далее, $s\delta'' = \pi\delta^2\delta''$ приблизительно равно объему, приходящемуся в кристалле на один атом, произведение $s\delta''n$ обращается в единицу, так что выражение для времени оседлой жизни атома в узле решетки принимает вид

$$\theta = \tau'' e^{\frac{U}{kT}}, \tag{32a}$$

или

$$\theta = \tau_0'' e^{\frac{U+\Delta U''}{kT}}, \tag{32b}$$

где $\tau'' = \tau_0'' e^{\frac{\Delta U''}{kT}}$ — время «стоянки» в одном из междоузлий.

Заметим, что выражения для τ'' и θ совершенно аналогичны; второе отличается от первого лишь заменой энергии активации $\Delta U''$ на сумму последней и энергии диссоциации U.

Наряду с совместным возникновением дислоцированных атомов и дырок путем процессов диссоциации возможно независимое возникновение их на поверхности кристалла путем процессов «растворения окружающего вакуума», или «саморастворения». Оставляя и здесь в стороне промежуточные стадии (связанные с адсорбированными «дырками»), можно следующим образом вычислить вероятность этих процессов.

Число дырок, проходящих за единицу времени в каком-либо направлении через единицу площади кристалла как внутри него, так и у его поверхности, равно $\frac{1}{6}n'w'$. Этим выражением определяется, следовательно, число дырок, выходящих из кристалла на его поверхность (отнесенное к единице времени и площади). Если считать что при этом дырки исчезают (а не возвращаются обратно путем своего рода «отражения» от поверхности), то в состоянии статистического равновесия число дырок,

---

[14] Формулу (32) можно вывести непосредственно, если учесть то обстоятельство, что переход атома из узла в междоузлие осуществляется через промежуточное положение, энергия которого превышает энергию диссоциации на величину ΔU, равную или близкую к $\Delta U''$ или $\Delta U'$. Сумма $U+\Delta U$ представляет собой энергию активации рассматриваемого перехода.

возникающих на единице площади, должно равняться $\frac{1}{6}n'w'$. С другой стороны, оно может быть представлено в виде $n\delta'p'$, где $n\delta'$ — число атомов на единицу площади поверхностного слоя, а p' — вероятность «неполного испарения» одного из них, т. е. возникновения на его месте адсорбированной дырки, которая затем заглатывается кристаллом. Мы получаем, таким образом,

$$p' = \frac{1}{6}\frac{n'}{n}\frac{w'}{\delta'}, \tag{33}$$

т. е.

$$p' = \frac{1}{6}\alpha' e^{-\frac{U'}{kT}},$$

где

$$\alpha' = \frac{w'}{\delta'} = \frac{1}{\tau'} = \nu_0' e^{-\frac{\Delta U'}{kT}},$$

или

$$p' = \frac{1}{6}\nu_0' e^{-\frac{U'+\Delta U'}{kT}}. \tag{33a}$$

Совершенно аналогичным образом для вероятности саморастворения атома кристалла, отнесенной к единице времени и площади, получается выражение

$$p'' = \frac{1}{6}\nu_0'' e^{-\frac{U''+\Delta U''}{kT}}. \tag{33b}$$

Хотя предыдущие выражения для p, p' и p'' были выведены, исходя из предположения о существовании статистического равновесия в кристалле, они остаются, однако, справедливыми и в отсутствие этого равновесия. В этом случае концентрации дырок и дислоцированных атомов должны изменяться с течением времени, стремясь к своим равновесным значениям. Ход этого изменения может быть определен с помощью следующих уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n'}{\partial t} &= D'\nabla^2 n' + np - swn'n'', \\ \frac{\partial n''}{\partial t} &= D''\nabla^2 n'' + np - swn'n'', \end{aligned} \tag{34}$$

в которых первый член определяет изменение концентрации, обусловленное диффузией (с поверхности или на поверхность), второй — диссоциацией и третий — рекомбинацией. При интегрировании этих уравнений необходимо исходить из граничных условий вида

$$n\delta' p' - \frac{1}{6}w'n' = -D'\frac{\partial n'}{\partial z}, \quad n\delta'' p'' - \frac{1}{6}w''n'' = -D''\frac{\partial n''}{\partial z},$$

относящихся к поверхности, перпендикулярной к z (ось z считается направ-

ленной внутрь тела), и совпадающих с теми, которые получаются при рассмотрении вопроса о поглощении телом газа, в атмосфере которого оно находится.

Заметим, что время, необходимое для установления теплового равновесия (например, при внезапном повышении или понижении температуры тела), резко возрастает, если поверхностные процессы играют существенную роль по сравнению с тем случаем, когда решающее значение имеют объемные процессы (диссоциация и рекомбинация); в первом случае это время должно возрастать с увеличением размеров тела.

При внезапном понижении температуры кристалла дырки и дислоцированные атомы образуют своего рода пересыщенный раствор, который должен постепенно приближаться к новой точке насыщения путем рассмотренных выше процессов рекомбинации и диффузии. Эта картина должна быть, однако, дополнена в одном существенном отношении. Вместо того чтобы диффундировать наружу, лишние дырки могут «коагулировать» друг с другом, образуя микроскопические полости внутри кристалла со значительной «внутренней поверхностью». Подобная коагуляция совершенно аналогична коагуляции атомов примеси, растворенной в данном кристалле при охлаждении последнего. Возможно, что она является одной из существенных причин возникновения дефектов структуры, наблюдаемых в металлических слитках, которые получаются обычным технологическим процессом, т. е. путем более или менее быстрого застывания расплава.[15] Микроскопические полости, обусловленные коагуляцией дырок, становятся более устойчивыми, когда они заполняются растворенными в металле газами и уже не могут быть удалены последующей холодной обработкой.

§ 5. Самодиффузия и диффузия примесей в кристаллах

Перемешивание, или «самодиффузия», атомов в кристалле может происходить, во-первых, путем перемещения дырок, во-вторых, путем перемещения дислоцированных атомов в связи с их возникновением в одном месте решетки в результате диссоциации и исчезновением в другом месте в результате рекомбинации с дырками и, наконец, в-третьих, путем непосредственной пересадки двух (или более) соседних атомов. Последний механизм был впервые рассмотрен Хевеши в связи с его экспериментальными исследованиями диффузии и самодиффузии в твердых телах. При этом для исследования самодиффузии Хевеши ввел метод радиоактивных изотопов, воспользовавшись радием D и торием B в качестве радиоактивных изотопов свинца при изучении самодиффузии в металлическом свинце и в галоидных солях свинца.[16] В последнее время,

[15] См.: J. Frenkel, Acta Physicochimica URSS, 4, 567, 1936.

[16] G. Hevesy and F. Paneth, Z. analyt. Chem., 82, 323, 1913; обзор более поздних работ по самодиффузии в твердых телах имеется в статье Хевеши (Trans. Far. Soc., 34, 841, 1938).

в связи с искусственным получением радиоактивных изотопов практически всех химических элементов, метод Хевеши получил дальнейшее развитие и был применен к исследованию самодиффузии в золоте, меди и ряде других веществ в твердом состоянии.

Метод этот осуществляется следующим образом. На поверхность исследуемого кристалла наносится тонкий слой соответствующего радиоактивного вещества, затем измеряется скорость проникновения радиоактивных атомов внутрь кристалла путем определения радиоактивности на разных глубинах кристалла в разные времена (при этом от кристалла отрезаются соответствующие «ломтики», если он с самого начала не состоял из нескольких пластинок, спрессованных друг с другом).

Таким путем удалось прежде всего удостовериться в применимости к рассматриваемому случаю обычных уравнений теории диффузии

$$J_x = -D\frac{\partial n^*}{\partial x} \quad \text{и} \quad \frac{\partial n^*}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n^*}{\partial x^2},$$

где n^* — концентрация радиоактивных атомов на глубине x от поверхности (J_x — поток этих атомов через единицу площади, параллельной поверхности), и, далее, определить коэффициент самодиффузии D при различных температурах.

При этом было найдено, что зависимость D от T весьма точно выражается формулой

$$D = Ae^{-\frac{W}{kT}}, \tag{35}$$

в которой величины A и W являются практически постоянными. Их численные значения для ряда веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вещество	A, см²/сек.	W, кал./моль	$U_{испар}$, кал./моль
Pb	6.4	28050	47000
Au	1.85	51000	92000
Cu	11	57200	81000
Bi	10^{-3}	31000	47000

Для сравнения в четвертом столбце приведены значения скрытой теплоты испарения для исследованных чистых металлов.

Переходя к теоретическому рассмотрению вопроса о самодиффузии в кристалле, разберем последовательно те три механизма самодиффузии, которые были отмечены в начале этого параграфа.

1. Дырочный механизм. Среднее время, в течение которого осуществляется встреча какого-либо данного атома (расположенного

в узле решетки) с одной из дырок, определяется формулой (29), где величина w'' должна быть заменена на w' (средняя скорость перемещения дырок), а под s следует подразумевать площадь порядка δ^2 или $\pi\delta^2$ (δ — расстояние между соседними атомами). Отсюда следует, что средняя скорость, с которой заданный атом может перемещаться в кристалле от узла к узлу путем заполнения близлежащей дырки,

$$w = \frac{\delta}{t} = \delta s n' w',$$

или, так как $\delta s \approx \delta^3 = \frac{1}{n}$ (n — общее число атомов в единице объема),

$$w = \frac{n'}{n} w'. \tag{36}$$

Мы видим, таким образом, что отношение $\frac{w}{w'}$ равно (приблизительно) отношению $\frac{n'}{n}$ и что, следовательно, при обычных условиях скорость w очень мала по сравнению с w'.

Для получения коэффициента самодиффузии атомов кристалла D, поскольку эта самодиффузия обусловлена рассматриваемым дырочным механизмом, мы должны умножить w на $\frac{1}{6}\delta$. Так как с другой стороны, коэффициент диффузии дырок D' равен произведению w' на $\frac{1}{6}\delta$, мы получаем следующее соотношение между D и D':

$$D = \frac{n'}{n} D'. \tag{36a}$$

Полагая здесь $\frac{n'}{n} = e^{-\frac{U'}{kT}}$ и пользуясь формулами

$$D' = \frac{\delta^2}{6\tau'} \quad \text{и} \quad \tau' = \tau'_0 e^{\frac{\Delta U'}{kT}},$$

приходим к следующему выражению для D:

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau'_0} e^{-\frac{U' + \Delta U'}{kT}}. \tag{37}$$

По виду своему оно в точности совпадает с выражением (35), найденным экспериментально, причем параметры A и W имеют следующий смысл:

$$A = \frac{\delta^2}{6\tau'_0}, \tag{37a}$$

$$W = U' + \Delta U'. \tag{37b}$$

2. Диссоционно-рекомбинационный механизм. Перемешивание атомов, расположенных в узлах кристаллической решетки, через посредство дислоцированных атомов может осуществляться двояким образом, а именно: без всякого участия дырок, путем возникновения и исчезновения дислоцированных атомов на поверхности кристалла, или же при возникновении их путем диссоциации и исчезновении путем рекомбинации с дырками внутри кристалла.

При полном отсутствии дырок процесс перемешивания атомов через посредство дислоцированных атомов протекал бы с очень малой скоростью, зависящей от размеров кристалла, так что и коэффициент диффузии, обусловленный этим механизмом, оказался бы функцией этих размеров, что находится в противоречии с опытными данными. Мы можем поэтому оставить в стороне поверхностные эффекты и ограничиться рассмотрением того случая, когда пересадка какого-либо атома кристалла из одного узла решетки в другой осуществляется путем срыва его из первого узла, ряда перемещений по междоузлиям и, наконец, рекомбинации с какой-либо дыркой.

Средняя продолжительность времени пребывания атома в одном и том же узле решетки θ равна обратному значению вероятности диссоциации в единицу времени, определяемой формулой (32); время же путешествия по междоузлиям вплоть до рекомбинации с дыркой определяется формулой (29). Таким образом, полное время, необходимое для переселения атома из одного узла в другой, согласно рассматриваемому механизму,

$$t = \frac{1}{wsne^{-\frac{U}{kT}}} + \frac{1}{w''sn'}$$

или, так как

$$n' = ne^{-\frac{U'}{kT}}, \quad U = U' + U'',$$

$$t = \frac{e^{\frac{U'+U''}{kT}}}{swn} + \frac{e^{\frac{U'}{kT}}}{sw''n}.$$

Ввиду того что скорости w и w' имеют одинаковый порядок величины, первое слагаемое гораздо больше второго $\left(\text{примерно в } e^{\frac{U''}{kT}} \text{ раз}\right)$. Это значит, что путешествие атома из исходного узла в конечный через междоузлия является кратковременным эпизодом по сравнению со временем θ его пребывания в исходном узле.[17]

[17] Аналогичное соотношение было найдено нами выше между временем перехода дислоцированного атома с одного места на соседнее и временем пребывания в нем (при этом роль U'' играет энергия активации $\Delta U''$).

Отношение времени путешествия по междоузлиям $\frac{1}{sw''n'}$ к среднему времени пребывания в каждом из них τ'' равно числу элементарных перемещений, из которых это путешествие слагается. Замечая, что $w''=\frac{\delta''}{\tau''}$, получаем для этого числа значение

$$\frac{1}{s\delta''n'}$$

или, так как $s\delta''\approx\frac{1}{n}$,

$$\frac{n}{n'}.$$

Так как все эти перемещения совершенно не связаны друг с другом по своему направлению, среднее значение квадрата результирующего перемещения r сводится к сумме их квадратов, т. е.

$$\overline{r^2}=\delta^2\frac{n}{n'}.$$

Разделив это выражение на 6θ, получим то значение коэффициента самодиффузии, которое соответствует рассматриваемому диссоционному механизму. Таким образом:

$$D=\frac{\delta^2 n}{6\theta n'}. \tag{38}$$

Если воспользоваться приближенным выражением (32b) для θ, то формула (38) сводится к

$$D=\frac{\delta^2}{6\tau_0''}e^{-\frac{U''+\Delta U''}{kT}}. \tag{38a}$$

Выражение (32b) было получено в предположении, что скорость перемещения дислоцированных атомов значительно больше, чем скорость перемещения дырок. В случае, если, наоборот, дырки движутся быстрее, в (32) можно отождествить w' с w, что дает

$$\theta=\tau_0' e^{\frac{U+\Delta U'}{kT}},$$

и, следовательно:

$$D=\frac{\delta^2}{6\tau_0'}e^{-\frac{U''+\Delta U''}{kT}}. \tag{38b}$$

Любопытно, что выражения (38a) и (38b) не содержат энергии дыркообразования U', т. е., следовательно, не зависят от числа или концентрации дырок. Это обстоятельство объясняется тем, что с уменьшением числа

дырок, с одной стороны, увеличивается время перехода атомов от одного узла к другому (через междоузлия), а с другой стороны, и притом в том же отношении, увеличивается квадрат соответствующего перемещения r (в предположении, конечно, что последнее остается малым по сравнению с линейными размерами тела, чем исключается из рассмотрения случай очень малых концентраций дырок, т. е. очень больших энергий дыркообразования U').

Выражения (38a) и (38b) для коэффициента самодиффузии совершенно аналогичны выражению (37), соответствующему дырочному механизму, отличаясь от него лишь заменой энергии дыркообразования U' на энергию дислокации U'' [а также, в случае (38a), энергии активации $\Delta U'$ на $\Delta U''$].

3. Механизм обмена местами. Согласно представлению Хевеши, перемешивание атомов в кристалле осуществляется путем одновременной пересадки двух соседних атомов, которые как бы обмениваются местами друг с другом. При этом никаких длительных нарушений правильности в кристалле не возникает. Можно, конечно, сказать, что пересадка двух соседних атомов осуществляется через промежуточное состояние, при котором оба атома оказываются как бы диссоциированными, и одновременно возникают две дырки, которые сразу же захлопываются. При таких условиях, однако, нецелесообразно говорить как о дырках, так и о дислоцированных атомах.

Что касается вероятности подобной пересадки (отнесенной к единице времени), то она должна выражаться формулой того же вида, что и вероятность диссоциации или предиссоциации, т. е. формулой вида

$$\alpha = \nu_0 e^{-\frac{W}{kT}}, \tag{39}$$

где ν_0 — частота колебаний атомов в нормальном (начальном или конечном) положении, а W — увеличение потенциальной энергии при переходе из нормального положения в промежуточное, служащее «водоразделом» между исходной и конечной конфигурацией обоих атомов. Энергию W можно, следовательно, назвать энергией активации для рассматриваемого процесса пересадки. Так как при каждом процессе этого рода оба атома перемещаются на расстояние δ, для коэффициента диффузии, соответствующего механизму обмена местами, получается выражение

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}} \tag{39a}$$

того же вида, что и в случае обоих ранее рассмотренных механизмов.

Следует заметить, что представление Хевеши об обмене местами может быть в принципе обобщено на случай одновременной пересадки замкнутой цепочки из трех и более атомов (в форме своего рода циклической перестановки их между собой). Однако подобные перестановки, связанные

с участием большого числа атомов, маловероятны, так как они требуют еще большей энергии активации, чем простая парная пересадка.

Сравнение изложенной теории с опытными данными не позволяет решить, какой именно из трех рассмотренных механизмов самодиффузии атомов в кристалле является если не более правильным (ибо в принципе возможны все три механизма), то по крайней мере преобладающим. Теоретические формулы для D имеют одинаковый вид, совпадающий с тем, который получается на опыте; более того, все они приводят к практически одинаковому выражению (37а) для коэффициента A в эмпирической формуле (35). Полагая $\delta \approx 10^{-8}$ см и $\tau_0' \approx 10^{-13}$ сек., получаем при этом $A = 10^{-4}$ см^2/сек., что, как показывает сравнение с данными табл. 1, примерно в 10^4 раз меньше наблюдаемого значения.

Это расхождение между теорией и опытом объясняется, вероятно, уменьшением как энергии диссоциации U (U', U''), так и энергии активации $\Delta U (\Delta U', \Delta U'')$ с повышением температуры вследствие теплового расширения кристалла. Влияние последнего на энергию диссоциации кристаллической решетки (и, в частности, на энергию дыркообразования U') уже было рассмотрено в § 3. По аналогии с формулой (19с) можем положить

$$W = W_0 - v_0\beta\left(\alpha T - \frac{p}{K}\right). \tag{40}$$

Заметим, что аналогичный результат может быть получен из совершенно иных соображений, сводящихся к замене величины W, трактуемой как дополнительная потенциальная энергия рассматриваемого атома в промежуточном положении, соответствующим увеличением термодинамического потенциала комплекса, образуемого этим атомом совместно с окружающими атомами (которые так или иначе участвуют в его перемещении), $\Delta\Phi$. При этом W_0 соответствует возрастанию потенциальной энергии ΔU, $v_0\beta\alpha$ — возрастанию энтропии ΔS и $\frac{v_0\beta}{K}$ — возрастанию объема ΔV всего тела в промежуточном состоянии (на вершине наинизшего барьера, отделяющего исходное положение равновесия). Не следует, однако, думать, что эти две точки зрения формально эквивалентны друг другу. На самом деле вторая из них отнюдь не исключает и первой. А именно, заменяя W через $\Delta\Phi$ и полагая

$$\Delta\Phi = \Delta W - T\Delta S + p\Delta V,$$

мы должны считать величину ΔW функцией температуры и давления вида (40). Таким образом, оставляя открытым вопрос о зависимости от T и p величин ΔS и ΔV, мы получаем следующее выражение для $\Delta\Phi$ (p, T):

$$\Delta\Phi = W_0 - T\,(v_0\beta\alpha + \Delta S) + p\left(\frac{v_0\beta}{K} + \Delta V\right).$$

Сравнение теории с экспериментальными фактами затрудняется невозможностью вычислить значения ΔS и ΔV. Оценка величин $v_0\beta\alpha$ и $\frac{v_0\beta}{K}$ показывает, однако, что по крайней мере в случае простых тел они имеют порядок величины, достаточный для объяснения экспериментальных данных, т. е. что величины ΔS и ΔV имеют второстепенное значение. Таким образом, для подобных тел $\Delta\Phi$ может быть практически отождествлено с W.

Если ограничиваться обычными (малыми) давлениями,[18] то последним членом в этой формуле можно пренебречь. Подставляя (40) в (39a), получаем

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{\gamma} e^{-\frac{W_0}{kT}}, \tag{40a}$$

где

$$\gamma = \frac{v_0\alpha}{k}\beta. \tag{40b}$$

Таким образом, коэффициент A в эмпирической формуле Хевеши (35) должен быть больше теоретического значения $\frac{\delta^2}{6\tau_0}$ в отношении $e^{\gamma}:1$; полагая $e^{\gamma}\approx 10^3$, получаем $\gamma\approx 7$. Это означает, что энергия W, называемая обычно «энергией разрыхления» решетки, уменьшается на 14 малых калорий при повышении температуры на 1°. Это уменьшение является незначительным, если принять во внимание, что энергия W имеет порядок нескольких десятков тысяч малых калорий. Для обращения W в нуль потребовалось бы, согласно формуле (40), повышение температуры на несколько тысяч градусов, что лежит значительно выше температуры плавления.

В то время как параметры δ и τ_0 имеют приблизительно одинаковые значения для разных металлов, параметр γ или, вернее, e^{γ} может изменяться при переходе от одного металла к другому во много раз. Этим обстоятельством объясняются, по-видимому, довольно значительные колебания коэффициента A для разных веществ (табл. 1).

Для оценки коэффициента γ можно воспользоваться следующим ориентировочным расчетом.

Энергия W должна считаться непосредственно заданной функцией не температуры, а междуатомного расстояния δ. При определении зависимости ее от температуры мы можем, следовательно, положить

$$\frac{dW}{dT} = \frac{dW}{d\delta}\cdot\frac{d\delta}{dT} = \delta\frac{dW}{d\delta}\cdot\frac{1}{\delta}\cdot\frac{d\delta}{dT} = \delta\frac{dW}{d\delta}\cdot\frac{\alpha}{3},$$

---

[18] Измерения коэффициента диффузии при высоких давлениях до сих пор, к сожалению, не проводились.

где $\frac{1}{3}\alpha=\frac{1}{\delta}\cdot\frac{d\delta}{dT}$ — линейный коэффициент расширения рассматриваемого тела, т. е., следовательно:

$$\gamma k=-\frac{1}{3}\alpha\delta\frac{dW}{d\delta}.$$

Точное значение $\frac{dW}{d\delta}$ неизвестно; однако, принимая во внимание чрезвычайно быстрое спадание междуатомных сил с расстоянием, можно считать, что W обращается практически в нуль при удвоении δ. Это означает, что произведение $\delta\frac{dW}{d\delta}$ имеет такой же порядок величины, что и энергия W (с обратным знаком) при нормальном значении δ. Таким образом,

$$k\gamma\approx\alpha W.$$

Полагая здесь $\alpha=10^{-5}$ и $W\approx10^4$—10^5, получаем для γ значение порядка одной калории на градус, т. е. достаточно близкое к наблюдаемому.[19]

Заметим, что аналогичным образом обстоит дело со скрытой теплотой испарения, которая также убывает с повышением температуры. В этом случае, однако, причиной убывания является не только тепловое различие теплоемкости кристалла и пара.

Было бы интересно сопоставить зависимость коэффициента диффузии от температуры, измеренную обычным образом, т. е. при постоянном давлении, с его зависимостью от T при постоянном объеме. Следует ожидать, что в последнем случае коэффициент A должен быть меньше, чем в первом, и приближаться к теоретическому значению порядка 10^{-4}—10^{-3} см^2/сек.

Что касается «энергии разрыхления» W (или W_0), то для нее до сих пор сколько-нибудь надежных теоретических расчетов, основанных на рассмотренных выше механизмах диффузии, не существует.[20] Интересно отметить, что дырочный и диссоциативно-рекомбинационный механизмы приводят к значениям W одинакового порядка величины, близким к скрытой теплоте испарения. Последнее обстоятельство подтверждается экспериментальными данными. В случае механизма обмена Шишоцкий[21] пытался вычислить энергию W, исходя из предположения (ничем не мотивированного), что она может быть отождествлена с энергией упругой деформации, соответствующей удвоению объема, занимаемого пересаживающимися атомами в наиболее неблагоприятной средней стадии этой пересадки.

---

[19] Если, следуя Эйрингу, W определена как добавочная свободная энергия активированного состояния, то она должна быть представлена как явная функция температуры по формуле $W=\Delta E-T\Delta S$, где ΔE — энергия активации и ΔS — энтропия активации. Сравнивая это выражение с уравнением (40), мы видим, что ΔE соответствует W_0, а $\Delta S-k\gamma$.

[20] Ср., впрочем: H. B. Hufington and F. Seitz, Phys. Rev., 61, 315, 1942.

[21] J. Chichocki, J. Phys., 9, 129, 1938.

Трактуя эту энергию как энергию всестороннего сжатия среды, образованной окружающими атомами, Шишоцкий получил для нее значения правильного порядка величины. Это совпадение вряд ли, однако, может служить подтверждением правильности лежащих в его основе предположений.

Во-первых, совершенно произвольным и ничем не оправдываемым является предположение об удвоении объема, занимаемого обоими атомами в кульминационном пункте пересадки. Во-вторых, неправильно думать, что соответствующая энергия не связана вовсе с взаимодействием этих двух атомов и зависит только от упругого смещения остальных. И, наконец, в-третьих, эта деформация соответствует не сжатию, как думает Шишоцкий, а сдвигу, как было показано нами в § 2 при оценке энергии внедрения атома в междоузлие.

В принципе вопрос о вероятности процесса пересадки двух атомов мог бы быть решен применением метода «промежуточного комплекса» Поланьи—Вигнера—Эйринга, кратко обсужденного выше.

Но так как этот метод не дает в данном случае ничего принципиально нового и не позволяет уточнить численных значений параметров, фигурирующих в выражениях (39) и (39а), мы не будем останавливаться на более подробном его рассмотрении.

Развитые выше представления о самодиффузии в кристаллах могут быть перенесены с небольшими изменениями и дополнениями на механизм диффузии посторонних атомов, т. е. атомов посторонней примеси (концентрация которых мала), содержащейся в рассматриваемом кристалле и образующей в ней так называемый «твердый раствор».

Если твердый раствор образуется по принципу внедрения посторонних атомов в междоузлия основной кристаллической решетки (например, раствор углерода в железе), то диффузия этих атомов осуществляется, очевидно, лишь одним из рассмотренных выше механизмов самодиффузии, именно путем перемещения по междоузлиям. При этом энергия разрыхления W в эмпирической формуле

$$D = Ae^{-\frac{W}{kT}},$$

выражающей зависимость коэффициента диффузии от температуры, сводится к энергии активации ΔU, т. е. высоте потенциального барьера, который отделяет друг от друга два положения равновесия постороннего атома в соседних междоузлиях. Естественно, что при таких условиях энергия разрыхления, характеризующая диффузию посторонних атомов, должна быть значительно меньше энергии разрыхления для самодиффузии (или диффузии радиоактивных изотопов), которая складывается из энергии активации ΔU и из энергии диссоциации U (точнее, ее половины). А так как предэкспоненциальный множитель A имеет во всех случаях одинаковый или не очень различный порядок величины

$\left[\frac{\delta^2}{6\tau_0}\right.$ или $\frac{\delta^2}{6\tau_0}e^{\gamma}$, ср. формулу (40а)$\left.\right]$, коэффициент диффузии примесей в рассматриваемом случае должен быть гораздо больше, чем коэффициент самодиффузии основного вещества (особенно в области низких температур).

Этот вывод подтверждается опытными фактами, которые показывают, что в случае самодиффузии энергия W значительно (иногда в два-три раза) больше, чем в случае диффузии посторонних атомов.

Любопытно, однако, что такое различие сохраняется в некоторой степени и тогда, когда атомы примеси не внедряются в междоузлия кристаллической решетки основного вещества, но замещают атомы последнего в узлах этой решетки, т. е. в твердых растворах, образующихся по принципу замещения, а не внедрения. При этом энергия разрыхления W оказывается обычно тем больше, чем больше сходство между атомами растворителя и растворенного вещества в отношении их химических и физических свойств, например валентности и размеров. В табл. 2 собраны данные о диффузии различных веществ в меди.[22]

Таблица 2

Растворенное вещество	W, кал./моль	A, см²/сек.	Атомный радиус, см · 10^{-8}
Pb	28000	$5.8 \cdot 10^5$	1.75
Sn	23700	$2.4 \cdot 10^4$	1.40
Ti	20500	$2.7 \cdot 10^3$	1.72
Cd	18000	$7.2 \cdot 10^2$	1.50
Ag	15220	$6.5 \cdot 10^3$	1.46
Au	14070	$8.9 \cdot 10^4$	1.45

При объяснении этого обстоятельства необходимо прежде всего учитывать тот факт, что в рассматриваемом случае диффузия атомов примеси может осуществляться по тем же трем механизмам, что и самодиффузия, т. е. перемещением по междоузлиям (являющимся временным эпизодом при переходе из одного узла в другой), переходом в оказавшуюся поблизости подвижную дырку в решетке основного вещества и, наконец, непосредственным обменом местами постороннего атома с соседним атомом этого вещества.

Первые два механизма связаны с теми же процессами дислокации атома примеси (т. е. перехода его из узла в междоузлие) или образования дырки (в решетке растворителя), что и в случае самодиффузии. Таким образом, энергия разрыхления W не сводится к одной лишь энергии активации ΔU, как в случае растворов, образующихся по принципу внедрения, но содержит еще одно слагаемое — энергию дислокации, или дыркообразования. При таких условиях малость ее в случае диффузии

[22] J. Steigman, W. Shockley and F. C. Nix, Phys. Rev., 56, 605, 1939.

примесей, входящих в решетку растворителя по принципу замещения, в сравнении со случаем самодиффузии представляется на первый взгляд необъяснимой. Но и третий механизм — непосредственный обмен местами — ничего нового по сравнению с самодиффузией не дает.

Таким образом, выбор между тремя рассматриваемыми механизмами диффузии с точки зрения относительной малости энергии разрыхления при диффузии инородных атомов оказывается невозможным.

Мы не будем пытаться сделать его на основании теоретических соображений, тем более что в разных случаях возможно преобладание различных механизмов.[23] Заметим лишь, что указанное выше уменьшение энергии W с увеличением различия между атомами растворителя и растворенного вещества может быть объяснено тем обстоятельством, что замена атома первого атомом второго в одном из узлов кристаллической решетки должна сопровождаться искажением последней вблизи этого узла, и притом тем более значительным, чем больше различие между атомами обоего сорта. Это искажение должно приводить к уменьшению энергии дислокации и активации при переходе из одного междоузлия в другое, а также при непосредственном обмене местами атома примеси с атомом растворителя. Оно не имеет, однако, существенного значения для энергии дыркообразования (поскольку дырки образуются в решетке растворителя, как правило, вдали от атомов примеси) и энергии активации для перехода атома примеси в оказавшуюся по соседству дырку. Впрочем, Джонсон [24] полагает, что искажение решетки, обусловленное атомом примеси, уменьшает энергию образования дырки в одном из соседних узлов по сравнению с энергией ее образования в неискаженной решетке. При таких условиях значительный процент атомов примеси имеет в своем непосредственном окружении относительно быстро перемещающиеся дырки, образующие совместно с ними нечто вроде молекул. Переход атома примеси в подобную дырку не ликвидирует ее, но лишь перемещает дырку на его исходное место; при следующем переходе атома примеси дырка оказывается уже в одном из других близлежащих узлов. Таким образом, последовательные перемещения атома примеси в заранее уготовленную дырку происходят в любых независимых друг от друга направлениях.

Если бы каждый атом примеси был связан с подобной дыркой, то энергия разрыхления W сводилась бы к энергии активации для перемещения в нее, подобно тому как это имеет место в твердых растворах, образованных по принципу внедрения. В действительности для образования такой «сопровождающей» атом примеси дырки требуется некоторая дополнительная энергия U, меньшая, однако, чем для образования

---

[23] См., например: W. S. G o r s k y, Phys. Z. Sowjetunion, 5, 367, 1934. В этой работе Горский приходит к выводу о преобладающем значении первого механизма в случае диффузии в кристаллах солей.

[24] R. P. J o h n s o n, Phys. Rev., 56, 814, 1939.

дырки в неискаженной решетке. В результате энергия разрыхления $W=U+\Delta U$ оказывается в рассматриваемом случае все же меньшей, чем для чистого растворителя, даже с точки зрения дырочного механизма диффузии и самодиффузии. Представляется, правда, маловероятным, чтобы заметная часть атомов примеси была постоянно связана с такими дырками-спутниками.

Как бы то ни было, но сравнение коэффициентов диффузии и самодиффузии показывает, что в случае твердых растворов перемешивание растворенных атомов происходит гораздо быстрее, чем перемешивание атомов растворителя.

§ 6. Нарушения порядка в бинарных ионных кристаллах

Мы рассматривали до сих пор простейшие, унарные, кристаллы, образованные атомами одного и того же сорта. Сюда относятся практически лишь кристаллы металлических веществ и инертных элементов. Существенно новые моменты появляются при рассмотрении бинарных кристаллов, образованных атомами двух различных сортов, в особенности в тех случаях, когда эти атомы находятся в ионизированном состоянии, т. е. в виде положительных или отрицательных ионов. Простейшим примером таких ионных, или гетерополярных, кристаллов являются кристаллы каменной соли и подобные им бинарные кристаллы типа A^+B^-.

В этом случае мы должны считаться с возможностью существования четырех различных типов нарушений (или «нарушителей») правильности строения кристаллической решетки: дислоцированных положительных и отрицательных ионов и соответствующих им дырок. В своей первой работе по этому вопросу, которая содержала, между прочим, количественную разработку идеи А. Ф. Иоффе о диссоциации кристаллической решетки, я исходил из представления о парном возникновении и исчезновении дислоцированных ионов и дырок и поэтому число дырок каждого сорта N'_A, N'_B считал равным числу дислоцированных атомов N''_A, N''_B соответственного сорта. Так как положительная дырка, т. е. нехватка иона A^+ с зарядом $+e$, эквивалентна наличию в соответствующем узле отрицательного заряда $-e$, а отрицательная дырка — наличию заряда $+e$, условия $N'_A=N''_A$ и $N'_B=N''_B$ обеспечивают нейтральность кристалла в целом, но не являются необходимыми для этой нейтральности, которая может быть обеспечена в общем случае **одним** условием:

$$N'_A+N''_B=N'_B+N''_A. \tag{41}$$

Для того чтобы нейтральность имела место не только для всего кристалла в целом, но и для каждого малого элемента объема в отдельности, аналогичное равенство должно относиться и к концентрациям наруши-

телей $\left(n'_A = \frac{N'_A}{V}\ \text{и т. д.}\right)$. При невыполнении этого равенства в единице объема оказывается сосредоточенным электрический заряд

$$\rho = e\,(n'_B + n''_A - n'_A - n''_B). \tag{41a}$$

Если, следуя Шоттки,[25] считать, что числа N'_A, N''_A, N'_B, N''_B связаны друг с другом условием нейтральности (41), определение каждого из них в отдельности методом, рассмотренным в § 3 для одноатомного кристалла, оказывается невозможным; оно привело бы нас к значениям этих чисел, несовместимым с условием нейтральности.

Для того чтобы учесть последнее, необходимо исходить из рассмотрения суммарной свободной энергии (или термодинамического потенциала) нарушителей всех четырех типов:

$$F = F'_A + F'_B + F''_A + F''_B, \tag{42}$$

где

$$F'_A = N'_A U'_A - kT\,[\ln N_A! - \ln N'_A! - \ln (N_A - N'_A)!]$$

и т. д.

Условие минимума F при дополнительном условии (41) дает при $N_A = N_B = N$:

$$\begin{aligned} N'_A &= Ne^{+\mu - \frac{U'_A}{kT}}, \quad & N''_A &= Ne^{-\mu - \frac{U''_A}{kT}}, \\ N'_B &= Ne^{-\mu - \frac{U'_B}{kT}}, \quad & N''_B &= Ne^{+\mu - \frac{U''_B}{kT}}, \end{aligned} \tag{43}$$

где μ — множитель Лагранжа, определяемый подстановкой этих выражений в (41),

$$\mu = \frac{1}{2} \ln \frac{e^{-\frac{U''_A}{kT}} + e^{-\frac{U'_B}{kT}}}{e^{-\frac{U'_A}{kT}} + e^{-\frac{U''_B}{kT}}}. \tag{43a}$$

Исключение его из (43) приводит к соотношениям

$$\begin{aligned} N'_A N''_A &= N^2 e^{-\frac{U'_A + U''_A}{kT}}, \\ N'_B N''_B &= N^2 e^{-\frac{U'_B + U''_B}{kT}}, \end{aligned} \tag{44}$$

соответствующим диссоциативному равновесию каждого сорта дислоцированных ионов с соответствующими дырками при энергиях диссоциации,

---

[25] W. S h o t t k y, Z. phys. Chem., B, **29**, 335, 1935.

равных $U'_A+U''_A=U_A$ и $U'_B+U''_B=U_B$. Эти соотношения были выведены Шоттки более сложным образом.[26]

Суммы $U'_A+U''_A=U_A$ и $U'_B+U''_B=U_B$ представляют собой энергии диссоциации положительных и отрицательных ионов, т. е. энергии, необходимые для совместного образования дислоцированного иона A^+ или B^- и соответствующей дырки внутри кристалла. В случае, если образование дислоцированных ионов и дырок происходит только путем такой диссоциации, разделение энергии U_A и U_B на слагаемые не имеет смысла (так же как, например, при электролитической диссоциации молекул в растворе). Так как при этом должны иметь место равенства $N'_A=N''_A$ и $N'_B=N''_B$, в порядке определения можно положить

$$U'_A=U''_A=\frac{1}{2}U_A, \quad U'_B=U''_B=\frac{1}{2}U_B \text{ и } \mu=0.$$

Независимое определение энергий U'_A и U''_A (или U'_B и U''_B) возможно с теоретической и экспериментальной точки зрения лишь в случае, если дырки и дислоцированные ионы могут возникать независимо друг от друга на поверхности кристалла.

Если подразумевать под N'_A, N''_A и т. д. числа дырок или дислоцированных атомов, распределенных в объеме кристалла, игнорируя электрические заряды, остающиеся при их «заглатывании» кристаллом на его поверхности, то условие нейтральности (41) следует считать ничем необоснованным и, строго говоря, невыполнимым. Оно может быть обосновано лишь путем рассмотрения электрической энергии, связанной с его нарушением, в том случае, если даже при незначительном отступлении от условия нейтральности эта энергия окажется очень большой.

Для решения этого вопроса заметим, что при заглатывании кристаллом положительной дырки или дислоцированного иона A^+ на поверхности остается избыточный электрический заряд $-e$ или $+e$. Таким образом, при наличии внутри кристалла N'_A, N''_A, N'_B, N''_B нарушителей порядка разного сорта с общим зарядом

$$Q=e(N''_A+N'_B-N'_A-N''_B)$$

на его поверхности остается компенсирующий заряд $-Q$.

Наличие этих двух зарядов — объемного и поверхностного — связано с возникновением внутри кристалла электрических сил, стремящихся восстановить условие нейтральности (но не восстанавливающих его полностью). Обозначая потенциал соответствующего поля через $\varphi(x, y, z)$, мы должны для получения энергии нахождения нарушителей порядка в соответствующей (внутренней) точке кристалла из U'_A и U''_B вычесть произведение $e\varphi$, а к U''_A и U'_B прибавить его.

---

[26] J. Frenkel. Acta Physicochimica URSS, 4, 567, 1936.

При таких условиях объемные концентрации этих нарушителей выразятся формулами

$$n'_A = ne^{-\frac{U'_A - e\varphi}{kT}}, \quad n''_A = ne^{-\frac{U''_A + e\varphi}{kT}},$$
$$n'_B = ne^{-\frac{U'_B + e\varphi}{kT}}, \quad n''_B = ne^{-\frac{U''_B - e\varphi}{kT}}. \tag{45}$$

Для определения потенциала φ мы можем при этом воспользоваться уравнением Пуассона

$$\nabla^2\varphi = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho \tag{45a}$$

(ε — диэлектрическая постоянная кристалла) в связи с выражением (41a) для ρ и формулами (45).

Заметим, что эти формулы совпадают с уравнениями (43), если параметр μ отождествить с $\frac{e\varphi}{kT}$ (и числа N заменить соответствующими концентрациями n).

Мы предположим, следуя Шоттки, что междоузлия кристалла слишком малы, чтобы допустить внедрение положительных или отрицательных ионов (т. е. будем считать энергии U''_A и U''_B бесконечно большими). В таком случае нарушения порядка в кристалле должны сводиться к присутствию дырок обоего сорта. В отличие от Шоттки, однако, мы не будем считать, что концентрации дырок обоего сорта во всем кристалле одинаковы, но воспользуемся для определения их уравнениями (45), (45a) и (41a), которые в рассматриваемом случае сводятся к следующему уравнению:

$$\nabla^2\varphi = -\frac{4\pi e n}{\varepsilon}\left(e^{-\frac{U'_B + e\varphi}{kT}} - e^{-\frac{U'_A - e\varphi}{kT}}\right),$$

или

$$\nabla^2\psi = \frac{4\pi e^2 n}{\varepsilon kT} e^{-\frac{U'_A + U'_B}{2kT}} \left(e^{\psi} - e^{-\psi}\right),$$

т. е.

$$\nabla^2\psi = \varkappa^2 \operatorname{sh}\psi, \tag{46}$$

где для краткости положено

$$\psi = \frac{e\varphi}{kT} - \frac{U'_A - U'_B}{2kT} \tag{46a}$$

и

$$\varkappa^2 = \frac{8\pi e^2 n}{\varepsilon kT} e^{-\frac{U'_A + U'_B}{2kT}}. \tag{46b}$$

Уравнение (46) в точности совпадает с уравнением теории Дебая—Хюккеля, определяющим распределение потенциала в бинарном электролите, причем роль электрода играет в нашем случае поверхность кристалла. Число

$$ne^{-\frac{U'_A+U'_B}{2kT}}$$

представляет собой концентрацию дырок обоего знака на достаточно больших расстояниях от поверхности, а обратное значение параметра $\varkappa$ — меру толщины поверхностного слоя, в котором эти концентрации отличны друг от друга. Мы видим, таким образом, что условие нейтральности $n'_A=n'_B$ выполняется лишь на таких расстояниях от поверхности кристалла, которые велики в сравнении с $\frac{1}{\varkappa}$ (при малых концентрациях n'_A и n'_B толщина $\frac{1}{\varkappa}$ может иметь тот же порядок величины, что и линейные размеры кристалла; в этом случае условие нейтральности не выполняется вовсе).

В то время как в теории Дебая заряд электрода (на единицу площади) или его потенциал по отношению к удаленным точкам раствора электролита задаются произвольным образом, в рассматриваемом нами случае эти величины однозначно определяются температурой кристалла из того условия, что величина ψ на достаточно большом расстоянии от поверхности кристалла обращается в нуль.

Считая, что на поверхности кристалла ($x=0$) электрический потенциал φ равен нулю (в отсутствие внешнего электрического поля), для потенциала в глубине кристалла мы получаем выражение

$$\varphi=\frac{1}{2e}(U'_A-U'_B). \tag{47}$$

Эту величину можно рассматривать как контактный скачок потенциала в поверхностном слое кристалла, обусловленный неодинаковой энергией образования положительных и отрицательных дырок при возникновении их на поверхности.[27]

Считая последнюю плоской и направляя ось x перпендикулярно к ней внутрь кристалла, можно переписать уравнение (46) в виде

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2}=\operatorname{sh}\psi, \tag{48}$$

[27] Заметим, что формула (47) выражает условие нейтральности внутри кристалла и представляет собой частный случай формулы (43а) для $\mu=\frac{e\varphi}{kT}$.

где $\xi = \varkappa\chi$. Интегрирование при условии $\psi = \psi_0 = \frac{U'_B - U'_A}{2kT}$, если $\xi = 0$, и $\psi = 0$, если $\xi = \infty$, дает

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)^2 = \operatorname{ch}\psi,$$

т. е.

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \sqrt{e^{\psi} + e^{-\psi}}. \tag{48a}$$

Этой формулой определяется напряженность поля у самой поверхности

$$E = -\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{\varkappa kT}{e}\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)_{\xi=0} = -\frac{\varkappa kT}{e}\sqrt{e^{\psi_0} + e^{-\psi_0}},$$

а следовательно, и величина объемного заряда $Q = e(N'_B - N'_A)$ или компенсирующего заряда на поверхности $-Q$. Величина этого заряда, отнесенная к единице поверхности, очевидно, должна быть равна $\frac{\varepsilon E_0}{4\pi}$.

Заметим, что при малости ψ по сравнению с 1 (это условие, вообще говоря, конечно, не выполняется) уравнение (48) переходит в $\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = \psi$, причем второй интеграл его сводится к выражению

$$\psi = \psi_0 e^{-\xi} = \psi_0 e^{-\varkappa x}$$

так же, как в приближенной форме теории Дебая—Хюккеля.

Изложенная теория легко обобщается на тот случай, когда наряду с дырками в кристалле существуют и дислоцированные атомы. При этом, независимо от того, возникают ли они на поверхности кристалла или частично вместе с дырками в его объеме, слой, прилегающий к поверхности, оказывается заряженным, а сама поверхность имеет заряд равной величины и противоположного знака. Эти заряды должны отсутствовать лишь в случае, если дырки и дислоцированные атомы не могут возникать независимо друг от друга на поверхности кристалла, но образуются исключительно внутри него путем процессов диссоциации, так что энергии U'_A и U''_A, взятые в отдельности, не имеют смысла.

Теория, таким образом, дает «электрический» метод для экспериментального решения вопроса о поверхностном или объемном механизме возникновения искажений (дырок и дислоцированных атомов) в кристаллической решетке. Другой, более прямой метод основывается на кинетике установления условий равновесия, определяемых потенциалом φ или электропроводностью кристалла. Ввиду того что искажения возникают на поверхности кристалла, состояние равновесия должно достигаться благодаря их диффузии (внутрь кристалла, если температура неожиданно повышается, и наружу — при ее понижении), которая характеризуется

очень большим временем релаксации, возрастающим с увеличением размеров кристалла. Этот вопрос пока еще не исследован экспериментально, несмотря на свой очевидный интерес.

§ 7. Электропроводность ионных кристаллов

Ионные кристаллы обладают, как известно, электропроводностью, очень малой при низких температурах, но довольно значительной при высоких; эта электропроводность имеет в одних случаях ионный характер, т. е. обусловливается подвижностью и о н о в, так же как в растворах электролитов, в других — электронный, как в металлах («электронные полупроводники»); наконец, в ряде случаев наблюдается смешанная проводимость — ионная и электронная.[28] А. Ф. Иоффе впервые высказал и экспериментально обосновал ту мысль, что прохождение электрического тока через кристалл типа каменной соли обусловлено наличием в нем диссоциированных (или, по предлагаемой мной терминологии, «дислоцированных») ионов положительного знака в количестве, быстро возрастающем с повышением температуры, обладающих значительной подвижностью.[29]

Эта идея была количественно разработана мною и дополнена представлением о подвижных дырках, которые в случае, если они обусловлены отсутствием положительных ионов, ведут себя в электрическом поле подобно ионам отрицательного знака.[30]

В самом деле, при наличии электрического поля дислоцированные положительные ионы должны перемещаться преимущественно в направлении этого поля. Это относится как к дислоцированным ионам, движущимся в пространстве междоузлий, так и к ионам решетки, расположенным в ее узлах по соседству с положительными дырками.

Исключения составляют те положительные ионы, рядом с которыми имеются дырки. Если при отсутствии электрического поля подобная дырка имеет равные шансы быть замещенной как ионом, находящимся слева от нее, так и ионом, находящимся справа, то в присутствии поля, направленного вправо, первый процесс будет вероятнее второго, т. е., другими словами, дырки будут чаще перемещаться налево, чем направо, — так, как если бы они представляли собой подвижные отрицательные ионы.

Следует подчеркнуть, что подвижность дислоцированных ионов и дырок не обусловливается электрическим полем; при отсутствии последнего они совершают беспорядочное диффузионное движение, описанное в предыдущих параграфах и обеспечивающее перемешивание одинаковых

[28] Электролитический характер проводимости кристалла доказывается применимостью закона Фарадея (выделение ионов на электродах) и отсутствием эффекта Холла; неприменимость законов Фарадея и наличие холл-эффекта свидетельствуют об электронном характере проводимости.

[29] См.: А. Ф. И о ф ф е. Физика кристаллов. М.—Л., 1929.

[30] J. F r e n k e l, Z. Phys., 35, 652, 1926.

ионов кристалла между собой; в присутствии поля это диффузионное движение приобретает некоторую направленность, тем большую, чем больше напряженность поля; эта направленность и создает электрический ток.

Заметим, что та часть диффузионного движения, которая заключается в обмене местами между соседними ионами одинакового знака (в случае, если подобный обмен существует), не имеет никакого значения для электропроводности ионного кристалла, так как обмен местами между одинаковыми ионами не приводит к какому-либо перераспределению электрических зарядов.[31] Таким образом, существование ионной электропроводности следует рассматривать как непосредственное экспериментальное доказательство наличия в кристалле нарушений правильности в виде дислоцированных атомов и дырок или хотя бы одних только дырок, способных перемещаться по всему объему.

Невыясненным приходится считать лишь вопрос о том, какие из этих нарушителей правильности находятся в преобладающем количестве и играют более существенную роль для диффузии и электропроводности. По всей вероятности, этот вопрос решается по-разному в случае различных кристаллов.

Электропроводность ионного кристалла слагается из нескольких частей, соответствующих разным видам существующих в нем подвижных нарушителей. При этом мерой подвижности нарушителей каждого вида является средняя скорость v, которую они приобретают под действием заданной силы F, или, вернее, отношение $\frac{v}{F}=q$, представляющее собой, при не слишком больших значениях F, постоянную величину, называемую коэффициентом подвижности.

Нетрудно показать, что коэффициент подвижности связан с коэффициентом диффузии соответствующих частиц соотношением

$$q=\frac{D}{kT}, \qquad (49)$$

которое было впервые введено Эйнштейном в теорию броуновского движения, но применимо к любым частицам, совершающим движение диффузионного типа и подчиняющимся статистике Максвелла—Больцмана.

Соотношение Эйнштейна может быть выведено наиболее просто следующим образом.

Предположим, что концентрация рассматриваемых частиц (дислоцированных ионов, дырок и т. д.) n изменяется в направлении x и что каждая из частиц испытывает действующую в этом направлении силу F, которая может быть функцией x.[32] Поток частиц, проходящих в единицу

---

[31] Возможность обмена местами между ионами противоположного знака исключена, так как подобный обмен связан с чрезвычайно большим увеличением энергии кристалла (см. следующую главу).

[32] В случае дырок сила F должна быть идентифицирована с силой, действующей на один из соответствующих ионов.

времени через единичную площадку, перпендикулярную к оси x, слагается при этом из диффузионного потока $-D\frac{\partial n}{\partial x}$ и конвекционного потока $n\,v_x = nqF$, обусловленного действием силы. В состоянии статистического равновесия алгебраическая сумма этих двух потоков обращается в нуль, т. е.

$$-D\frac{\partial n}{\partial x} + nqF = 0.$$

Полагая в этом уравнении $F = -\frac{dU}{dx}$, где $U(x)$ — потенциальная энергия частиц в рассматриваемом поле, и интегрируя, получаем:

$$n = \text{const} \cdot e^{-\frac{U}{D/q}}.$$

Это соотношение имеет вид распределения Больцмана: $n = \text{const} \cdot e^{-\frac{U}{kT}}$. Для того чтобы оно совпадало с последним, необходимо, чтобы отношение $\frac{D}{q}$ равнялось kT. Мы приходим, таким образом, к формуле Эйнштейна (49).

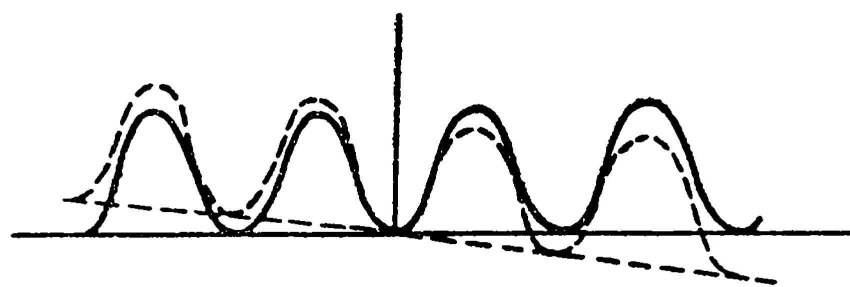


Рис. 4.

Мы приведем еще один вывод этой формулы, который имеет особое значение в интересующем нас случае частиц, нуждающихся в некоторой энергии активации для перехода с одного места на соседнее.

Представим себе для простоты, что рассматриваемые частицы, например дислоцированные положительные ионы, движутся в одном измерении параллельно оси x, перескакивая из одной потенциальной ямки в другую через потенциальный барьер высоты ΔU (рис. 4, сплошная линия). Если к внутренним силам, обусловливающим этот потенциальный профиль, присоединяется внешняя сила постоянной величины F, направленная в положительную сторону оси x, т. е. соответствующая потенциальной энергии $-Fx$, то результирующий потенциальный профиль, сохраняя свой волнообразный характер, постепенно понижается слева направо, как показано прерывистой линией на рис. 4. При этом высота барьера, отделяющего каждую ямку от соседней справа, понижается на $F\frac{\delta}{2}$, а высота барьера, отделяющего ее от соседней слева, повышается на ту же величину (δ — расстояние между двумя соседними ямками, $\frac{\delta}{2}$ — расстояние от дна ямки до вершины барьера).

Мы видели выше (§ 4), что вероятность перехода частицы (в рассматриваемом случае дислоцированного иона) из одной ямки в одну из со-

седних, в случае симметричного барьера высотой ΔU, отнесенная к единице времени,

$$\alpha = \nu_0 e^{-\frac{\Delta U}{kT}},$$

где ν_0 — частота колебаний частицы в ямке.

Отсюда следует, что при наличии внешней силы F вероятность перехода из данной ямки в соседнюю справа

$$\alpha_+ = \frac{1}{2}\nu_0 e^{-\frac{\Delta U - \frac{1}{2}F\delta}{kT}} = \frac{1}{2}\alpha e^{\frac{F\delta}{2kT}},$$

а вероятность перехода в соседнюю слева

$$\alpha_- = \frac{1}{2}\nu_0 e^{-\frac{\Delta U + \frac{1}{2}F\delta}{kT}} = \frac{1}{2}\alpha e^{-\frac{F\delta}{2kT}}.$$

Таким образом, первая возрастает, а вторая убывает в отношении $e^{\frac{F\delta}{2kT}} : 1$.

При таких условиях переходы частиц направо становятся более частыми, чем переходы налево, в результате чего возникает поток частиц слева направо. Средняя скорость этого потока определяется формулой

$$\bar{v} = \delta(\alpha_+ - \alpha_-), \tag{50}$$

так как за единицу времени каждая частица совершает в среднем α_+ элементарных перемещений длиною δ направо и α_- элементарных перемещений налево. Подставляя сюда предыдущие выражения для α_+ и α_-, получаем

$$\bar{v} = \frac{\delta\alpha}{2}\left(e^{\frac{F\delta}{2kT}} - e^{-\frac{F\delta}{2kT}}\right),$$

т. е.

$$\bar{v} = \delta\alpha \operatorname{sh}\frac{F\delta}{2kT}. \tag{51}$$

Заметим, что произведение $\delta\alpha$ представляет собой не что иное, как среднюю скорость беспорядочного (ненаправленного) перемещения частицы параллельно оси $x : w = \frac{\delta}{\tau}$.

Если сила F не очень велика, так что произведение $\frac{1}{2}F\delta$ мало по сравнению с kT, то гиперболический синус в (51) можно заменить его аргументом, что дает

$$\bar{v} = \frac{\delta^2\alpha}{2kT}F, \tag{51a}$$

т. е. обычный закон пропорциональности между средней скоростью движение и силой, причем для коэффициента подвижности $\frac{\bar{v}}{F} = q$ получается выражение

$$q = \frac{\delta^2 \alpha}{2kT},$$

совпадающее с формулой Эйнштейна (49), поскольку в случае движения в одном измерении коэффициент диффузии D равен

$$\frac{\delta^2 \alpha}{2} = \frac{\delta^2}{2\tau}.$$

В случае очень большой силы F, произведение которой на $\frac{\delta}{2}$ значительно больше kT, формула (51) принимает вид

$$\bar{v} = w e^{\frac{\delta F}{2kT}}.$$

В случае действия электрического поля E на ион с зарядом e произведение $F\delta = eE\delta$ остается малым по сравнению с kT (при комнатных температурах) вплоть до полей порядка 10^4 ед. CGSE $\approx 10^6$V/см. Таким образом, при более слабых полях средняя скорость ионов оказывается пропорциональной напряженности поля, что, как известно, соответствует пропорциональности между напряженностью поля и вызываемой им плотностью тока (закон Ома). При более сильных полях должны наблюдаться отклонения от закона Ома, которые были экспериментально обнаружены Пулем [33] и которые удовлетворительно объясняются теоретической зависимостью скорости v от поля, характеризуемой формулой (51).

Плотность электрического тока, обусловленного направленным движением заряженных частиц какого-либо рода (i),

$$j_i = e_i n_i \bar{v}_i.$$

При не слишком сильных полях это выражение сводится к

$$j_i = e_i n_i q_i F_i = e_i^2 n_i q_i E = \sigma_i E.$$

Коэффициент

$$\sigma_i = e_i^2 n_i q_i = \frac{e_i^2 n_i D_i}{kT} \tag{52}$$

представляет собой ту часть электропроводности, которая зависит от частиц i-го сорта. В общем случае бинарного ионного кристалла типа NaCl

[33] H. Poole, Phil. Mag., **32**, 112, 1916; **42**, 488, 1921. Необходимо отметить, что аналогичные отклонения от закона Ома были обнаружены Иоффе при гораздо более слабых полях (порядка 10^4 V/см) в электронных полупроводниках, где они объясняются соображениями несколько иного рода.

электропроводность слагается из четырех частей, соответствующих положительным и отрицательным дислоцированным ионам и дыркам.

Пользуясь выражением

$$D_i = \frac{\delta_i^2}{6\tau_{0i}} e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}} \tag{52a}$$

для коэффициентов диффузии и выражением

$$n_i = n e^{\pm\mu - \frac{U_i}{kT}} \tag{52b}$$

для концентраций различных нарушителей правильности в области нейтральности кристалла (т. е. на достаточном расстоянии от его поверхности), получаем для полного значения электропроводности бинарного кристалла следующее четырехчленное выражение:

$$\sigma = C'_A e^{-\mu - \frac{W'_A}{kT}} + C''_A e^{\mu - \frac{W''_A}{kT}} + C'_B e^{\mu - \frac{W'_B}{kT}} + C''_B e^{-\mu - \frac{W''_B}{kT}}, \tag{53}$$

где коэффициенты C определяются формулами типа

$$C'_A = \frac{e^2\delta^2 n}{6\tau_{0A} kT}, \tag{53a}$$

а величины W — формулами

$$W'_A = U'_A + \Delta U'_A.$$

Параметр μ равен произведению заряда e одной из положительных частиц (дислоцированного положительного иона или отрицательной дырки) на электрический потенциал φ, устанавливающийся в глубине кристалла в состоянии статистического равновесия. Если из четырех возможных носителей тока два, например, дислоцированные отрицательные ионы и соответствующие дырки или дислоцированные ионы обоих знаков, выпадают, то параметр μ сводится, как мы видели выше, к полуразности энергии U_i для двух остающихся носителей, разделенной на kT, и формула (53) принимает следующий более простой вид:

$$\sigma = C'_A e^{-\frac{\frac{1}{2} U'_A + \Delta U'_A}{kT}} + C''_A e^{-\frac{\frac{1}{2} U''_A + \Delta U''_A}{kT}} \tag{54}$$

в первом случае или

$$\sigma = C'_A e^{-\frac{\frac{1}{2}(U'_A + U'_B) + \Delta U'_A}{kT}} + C'_B e^{-\frac{\frac{1}{2}(U'_A + U'_B) + \Delta U'_B}{kT}} \tag{54a}$$

во втором случае.

Так как коэффициенты C, согласно формуле (53a), имеют приблизительно одинаковые значения, тогда как активационные множители $e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}}$ отличаются друг от друга порядком величины,[34] в последних двух формулах одним из членов практически всегда можно пренебречь по сравнению с другим. Это означает, что электропроводность бинарного кристалла при наличии двух различных носителей тока обусловливается практически лишь одним из них, а именно наиболее подвижным.

И действительно, опыт показывает, что зависимость электропроводности ионных кристаллов от температуры выражается формулой вида

$$\sigma = Ce^{-\frac{W}{kT}} \tag{54b}$$

с практически постоянным значением множителя C.

Согласно теоретической формуле (53a), этот множитель должен быть обратно пропорционален абсолютной температуре; однако эта зависимость маскируется несравненно более резкой температурной зависимостью экспоненциального множителя.

Полагая в формуле (53a) $e=4.5\cdot10^{-10}$, $\delta=3\cdot10^{-8}$, $\tau_0=10^{-13}$, $n=10^{22}$ и $T=300°$K (что соответствует комнатной температуре), получаем $C \approx 9\cdot10^{13}$ ед. CGSE, т. е. около $100\,\frac{\text{A/см}^2}{\text{V/см}}$.

Это теоретическое значение находится в хорошем согласии со значениями, получаемыми на опыте, в тех случаях, когда во всем доступном измерению диапазоне температур (от комнатной до примерно температуры плавления) электропроводность представляется одночленной формулой типа (54b). При этом для энергии W получаются в большинстве случаев значения порядка 10 000 кал./моль, т. е. того же порядка, что и скрытая теплота плавления соответствующих кристаллов.

Значения C и W для ряда кристаллов, полученные экспериментально, приведены во втором и третьем столбцах табл. 3.[35]

Таблица 3

Вещество	C	W, кал./моль	C'	W', кал./моль
NaCl	0.8	21000	$2.5\cdot10^6$	60000
NaBr	0.5	18400	$1.1\cdot10^6$	44000
AgCl	$0.5\cdot10^{-4}$	4320	$3.2\cdot10^6$	22100
KJ	0.11	9315	$0.11\cdot10^6$	39000

[34] Энергии активации ΔU_i примерно в 10 раз больше произведения kT при комнатных температурах. Поэтому относительно небольшим различиям в значениях ΔU_i соответствуют громадные различия в значениях $e^{-\frac{\Delta U_i}{kT}}$.

[35] C. Tubant. Handb. Experim. Phys., **12**, 442, 1935.

Необходимо, однако, отметить, что в случае довольно большого числа ионных кристаллов электропроводность представляется одночленной формулой вида $\sigma = Ce^{-\frac{W}{kT}}$ со значением C, близким к теоретическому, лишь в ограниченной области сравнительно невысоких температур, вплоть до некоторой температуры T_0. Выше нее электропроводность может быть также представлена одночленной формулой $\sigma = C'e^{-\frac{W'}{kT}}$, но со значением W', в несколько раз бо́льшим, чем W, и, соответственно этому, со значением C', на несколько порядков величины (вплоть до 10^9) бо́льшим, чем C''. Последнее обстоятельство непосредственно вытекает из равенства обоих выражений $Ce^{-\frac{W}{kT}}$ и $C'e^{-\frac{W'}{kT}}$ при $T = T_0$ (в сочетании с тем фактом, что $W \gg kT_0$). Если изобразить зависимость $\ln \sigma$ от $\frac{1}{T}$ графически, то получается кривая, состоящая из двух прямолинейных отрезков, смыкающихся в точке $T = T_0$ (рис. 5).

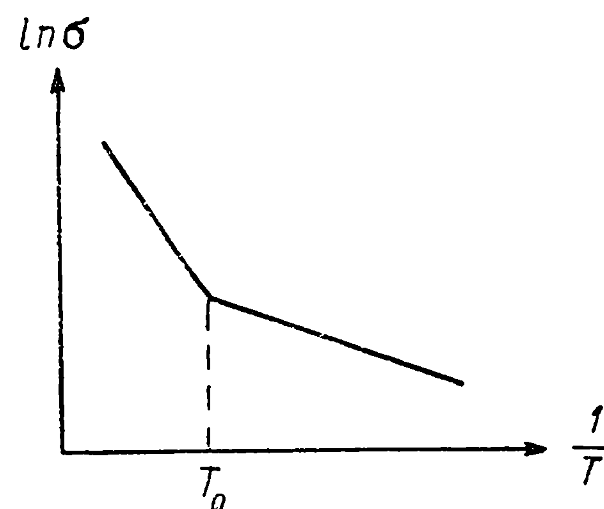


Рис. 5.

Подобного рода зависимость σ от T обычно объясняется тем, что электропроводность кристалла обусловливается подвижными зарядами двух различных сортов в соответствии с относящейся к этому случаю двучленной формулой

$$\sigma = Ce^{-\frac{W}{kT}} + C'e^{-\frac{W'}{kT}},$$

причем один из членов преобладает при низких, а другой — при высоких температурах. При этом, однако, упускается из виду то обстоятельство, что коэффициенты C и C' в обоих членах теоретической формулы должны иметь приблизительно одинаковое значение $\left(\text{порядка } 100 \frac{\text{A/см}^2}{\text{V/см}}\right)$. [36]

Это обстоятельство делает предыдущую интерпретацию совершенно неприемлемой.

Нетрудно, однако, объяснить рассматриваемую аномалию в полном соответствии с нашей теорией, исходя из уменьшения энергии W при повышенных температурах вследствие теплового расширения кристалла (так же как в § 5 при рассмотрении вопроса о диффузии). В случае, если коэффициент расширения имеет постоянное значение, уменьшение W с температурой может быть описано формулой $W = W_0 - k\gamma T$, которая приводит к кажущемуся увеличению коэффициента A (или в нашем случае C) в e^{γ} раз [ср. формулу (40а)]. У большинства ионных кристаллов в области

[36] Чем, очевидно, и объясняется совпадение экспериментальных значений C в этой области температур с теоретическими.

не очень высоких температур коэффициент расширения очень мал, резко увеличиваясь при приближении к температуре плавления.

Изменение энергии W, соответствующее такому ходу изменения коэффициента расширения, может быть представлено схематически следующим образом:

$$\left.\begin{aligned} W &= W_0 = \text{const} \quad \text{при} \quad T < T_0, \\ W &= W_0 - k\gamma(T - T_0) \quad \text{при} \quad T > T_0. \end{aligned}\right\} \tag{55}$$

Подставляя эти выражения в формулу (54b), мы видим, что при $T > T_0$ она сохраняет тот же вид $\sigma = C' e^{-\frac{W'}{kT}}$, что и при $T < T_0$, причем, однако, для параметров W' и C' получаются следующие значения:

$$W' = W_0 + k\gamma T_0, \tag{55a}$$

$$C' = Ce^{\gamma}. \tag{55b}$$

В случае каменной соли мы имеем, например (см. табл. 3), следующие данные:

$$T_0 \approx 560^\circ \text{C} \approx 830^\circ \text{K}, \quad W = 21\,000 \text{ кал./моль},$$

$$W' = 60\,000 \text{ кал./моль}, \quad \frac{C'}{C} = 10^6.$$

Отсюда для коэффициента $k\gamma$ получается значение ≈ 25 кал./град. Что касается коэффициента расширения каменной соли, то опыт показывает, что он на самом деле начинает быстро возрастать в области температур выше 500° С.[37]

§ 8. Электронная проводимость и оптические свойства ионных кристаллов

Многие ионные кристаллы, в частности большинство металлических окислов (Cu_2O, MoO и т. д.) и сернистых соединений (CaS, PbS и т. д.), обладают проводимостью не ионного, а электронного характера. Соответственно этому они называются «электронными полупроводниками» или просто «полупроводниками». Проводимость их может быть обусловлена,

[37] Причину аномальной зависимости γ от T можно было бы попытаться искать в сложной температурной зависимости, характеризующей внутренний потенциал кристалла φ при участии в проведении тока дислоцированных ионов и дырок обоих знаков. Нетрудно убедиться, однако, что выражение (43a) для $\mu = \frac{e\varphi}{kT}$ при неодинаковости энергий U''_A, U'_B, с одной стороны, и U'_A, U''_B — с другой, сводится практически к $\mu = \frac{1}{2}\frac{U' - U''}{kT}$, где U' и U'' — меньшие из соответствующих двух значений; при этом четырехчленная формула для электропроводности (53) сводится практически к одному члену с наименьшим значением показателя в экспоненциальном множителе.

во-первых, «свободными» или «коллективизированными» электронами, оторвавшимися от отдельных ионов, обычно отрицательных ионов металлоида (кислорода, серы), и способными передвигаться по всему объему кристалла. Если, однако, число этих электронов относительно мало, то наряду с ними существенную роль в переносе электрического тока могут играть вакантные места, или дырки, оставленные оторвавшимися электронами. Такие «электронные дырки» в виде, например, нейтральных атомов металлоида, окруженных отрицательными ионами последнего (и, конечно, положительными ионами металла), могут также перемещаться по всему кристаллу путем замещения их связанными электронами, сохранившимися у соседних атомов (или отрицательных ионов). При этом электронные дырки должны вести себя таким же образом, как электроны с положительным зарядом.[38]

Поскольку возникновение свободных электронов и дырок требует затраты некоторой энергии U (энергия диссоциации, или, вернее, ионизации), число их должно возрастать с температурой по закону такого же типа, как и число дислоцированных ионов и ионных дырок, т. е. const$\times$ $\times e^{-\frac{U}{2kT}}$. При этом, наряду с совместным возникновением электронов и дырок внутри кристалла, мыслимо независимое образование их на его поверхности в связи с образованием «адсорбированных» электронов или дырок. Вопрос этот до сих пор не подвергался экспериментальному исследованию. По всей вероятности, однако, возникновение электронов и электронных дырок внутри кристалла путем «заглатывания» их с поверхности имеет совершенно второстепенное значение по сравнению с образованием их внутри кристалла путем срыва с отрицательных ионов.

Свободные электроны в кристалле обычно уподобляются электронному газу в вакууме. Возможно, что в действительности эти электроны не являются свободными, но, отрываясь от отрицательных ионов, они связываются с положительными (превращая их в нейтральные атомы) и движутся в кристаллической решетке, переходя от одного положительного иона к соседнему, совершенно подобно тому, как электронные дырки переходят от одного отрицательного иона к другому. При таких условиях их было бы правильнее называть «коллективизированными».

Предэкспоненциальный множитель в выражениях

$$N' = N'' = \text{const} \cdot e^{-\frac{U}{2kT}}$$

для концентрации электронов N' и электронных дырок N'' оказывается слегка различным для «свободных» и «коллективизированных» частиц.

Если электроны и дырки считать локализуемыми в определенных узлах кристаллической решетки, первые — в положительных, вторые — в от-

[38] Это представление об электронных дырках в полупроводниках было высказано мной в 1931 г.

рицательных, тот этот множитель (const) оказывается равным N — числу узлов определенного типа в объеме V решетки.

Если же электроны и дырки трактовать как частицы двух газов, заполняющих объем кристалла и способных совершенно свободно перемещаться по всему этому объему, то к энергии U в предыдущей формуле следует прибавить свободную энергию φ электрона и дырки, рассматриваемых как частицы идеального газа, положив const=1. Свободная энергия каждой из них определяется при этом формулой

$$\varphi = -kT \ln z.$$

Здесь $z = \frac{V}{h^3} \int\int\int e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z$ — статистический интеграл, распространенный по всем значениям слагающих количества движения $p_x = mv_x$ и т. д., где h — постоянная Планка.[39] Заметим, что

$$z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3},$$

где

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (56)$$

— длина волны де Бройля, соответствующая средней тепловой скорости рассматриваемой частицы.

Таким образом,

$$\varphi = -kT \ln \frac{V}{\lambda^3}. \quad (56a)$$

Приписывая электронам и дыркам одинаковую эффективную массу m и заменяя $\frac{U}{2}$ через $\frac{U}{2} + \varphi$, получаем

$$N' = N'' = \frac{V}{\lambda^3} e^{-\frac{U}{2kT}},$$

т. е.

$$n' = n'' = \lambda^{-3} e^{-\frac{U}{2kT}}. \quad (56b)$$

Таким образом, число атомов (точнее, положительных или отрицательных ионов) в единице объема заменяется в рассматриваемом случае числом кубиков с ребром, равным длине волны λ, умещающихся в единице объема. При комнатных температурах λ имеет порядок 10^{-7} см, так что число λ^{-3} близко к n.

[39] Ввиду разреженности электронного и дырочного газов к ним можно применять обычную статистику Максвелла—Больцмана.

Может показаться, что изложенные два представления о движении электронов и дырок от одного атома к соседнему атому того же рода или же о совершенно свободном движении по объему всего кристалла должны приводить к совершенно различным значениям коэффициента диффузии, поскольку в первом случае длина пробега l сводится, на первый взгляд, к расстоянию между соседними ионами одинакового знака δ (так же как при движении дислоцированных ионов или ионных дырок), а во втором — оказывается ограниченной лишь линейными размерами всего кристалла.

На самом деле это отличие лишь кажущееся. Совпадение l с δ для ионов и ионных дырок обусловлено тем, что для перехода из одного положения в соседнее требуется избыточная кинетическая энергия, равная высоте соответствующего барьера и «сбрасываемая» тотчас же после преодоления последнего. В случае же электронов (или электронных дырок) переход от одного положительного иона к соседнему или от отрицательного иона в соседнюю дырку, ввиду малости расстояния δ, может осуществляться через механизм «туннельного эффекта», т. е. без всякой энергии активации.

В таких условиях вероятность проскакивания электрона через барьер α, отнесенная к единице времени, зависит экспоненциально от высоты барьера, однако в эту зависимость температура входит лишь в виде предэкспоненциального множителя $v = \sqrt{\frac{kT}{m}}$, определяющего скорость теплового движения.

Более того, в рассматриваемых условиях возможен, по крайней мере в принципе, ряд последовательных перемещений электрона (или дырки) в одном и том же направлении, причем соответствующий прямолинейный ряд атомов играет роль своего рода «колеи» или «дорожки», по которой катится электрон. Если бы атомы кристалла были расположены идеально правильным образом, длина этого прямолинейного перемещения была бы ограничена лишь размерами кристалла. Фактически, однако, вследствие отклонений атомов от положений равновесия при их тепловых колебаниях, длина прямолинейных участков, проходимых электроном или дыркой, оказывается ограниченной условиями, связанными с характером теплового движения; при этом последовательные прямолинейные участки имеют в среднем одну и ту же длину l и совершенно не связаны друг с другом по направлению, образуя зигзагообразную линию того же вида, что и путь какой-либо молекулы в газе.

Средняя длина «свободного» или, вернее, прямолинейного пути l может быть определена формулой того же вида, что и в случае частицы газа, т. е.

$$l = \frac{1}{n_a \pi r^2}, \tag{57}$$

если под r подразумевать не линейные размеры атома (или иона), а среднее отклонение его из положения равновесия (ибо, как было только что ука-

зано, именно этими отклонениями и обусловливается ограниченность l); n_a обозначает число атомов в единице объема. Полагая

$$\frac{1}{2} f\overline{r^2} = \frac{1}{2} kT,$$

где f — коэффициент квазиупругой силы, удерживающей атом (ион) вблизи равновесного положения, получаем

$$\overline{r^2} = \frac{kT}{f}$$

и, следовательно,

$$l = \frac{f}{\pi n_a kT}. \tag{57a}$$

Отсюда видно, что длина «свободного» пробега электрона или дырки оказывается обратно пропорциональной абсолютной температуре. Замечая, что при средних температурах ($T \approx 300°$K) амплитуда тепловых колебаний r составляет примерно 0.1 междуатомного расстояния δ и что $n_a \approx \frac{1}{\delta^3}$, получаем в этом случае, согласно (57),

$$l = \delta \left(\frac{\delta}{r}\right)^2 \approx 100\delta.$$

Изложенная выше теория позволяет вычислить коэффициенты диффузии электронов и дырок с помощью обычной формулы кинетической теории газов

$$D = \frac{1}{3} l\bar{v}$$

и определить электропроводность кристалла, поскольку она обусловлена электронами и дырками, с помощью формулы

$$\sigma = \frac{e^2 n' D'}{kT} + \frac{e^2 n'' D''}{kT}$$

того же вида, что и в случае электропроводности, зависящей от дислоцированных ионов какого-либо знака и соответствующих ионных дырок. Так как при этом $n' = n''$ и $D' \approx D''$, для σ получается одночленное выражение вида

$$\sigma = \frac{\text{const}}{T^{3/2}} e^{-\frac{U}{2kT}}, \tag{58}$$

где появление $T^{3/2}$ в знаменателе вытекает из того обстоятельства, что длина свободного пробега l обратно пропорциональна T, а средняя скорость теплового движения $\bar{v}$ пропорциональна $\sqrt{T}$.

Впрочем, так же как и в случае ионной проводимости, зависимость предэкспоненциального множителя от температуры маскируется гораздо более резко выраженной зависимостью экспоненциального множителя от T, так что практически зависимость электропроводности электронных полупроводников от температуры с достаточной точностью может быть выражена формулой $\sigma = \mathrm{const} \cdot e^{-\frac{U}{2kT}}$.

Изложенные представления о характере движения свободных электронов и электронных дырок являются, по-видимому, не вполне правильными и нуждаются в ряде поправок. Важнейшая из них сводится к следующему.

Когда подвижный электрон или дырка связывается — хотя бы на очень короткое время — с каким-нибудь атомом (или ионом) кристалла, окружающие ионы испытывают дополнительные силы притяжения или отталкивания, под влиянием которых они стремятся сместиться из своих равновесных положений в узлах решетки. Иными словами, последняя стремится упруго деформироваться и, кроме того, электрически поляризоваться вокруг центра, образованного «гостем». Если эта деформация и поляризация успеют произойти, пока последний сидит на одном и том же месте, то он уже не сможет перейти на соседний атом (или ион) без вызванной им упругой и электрической деформации кристалла. А так как в этой деформации участвуют относительно тяжелые ионы, вероятность подобного перехода за единицу времени окажется значительно меньшей, чем в том случае, когда она не успевает возникнуть. Мы видим, что электрон или дырка могут как бы «самоарестовываться» при своем путешествии по кристаллу. В случае медленных (тепловых) электронов и дырок подобный «самоарест» весьма вероятен и должен происходить на каждом шагу.

«Арестованные» электроны или дырки могут освободиться вновь; поскольку, однако, это освобождение связано с возрастанием потенциальной энергии на определенную величину ΔU (так как деформация и поляризация решетки вблизи электрона или дырки связаны с уменьшением энергии структуры на ΔU), оно может произойти через определенное время τ, возрастающее по мере понижения температуры по обычному закону $\tau = \mathrm{const} \cdot e^{\frac{\Delta U}{kT}}$. Полученная свобода оказывается, с другой стороны, исключительно кратковременной, поскольку вслед за этим освобождением наступает новый «самоарест» вблизи одного из соседних атомов.

В результате тепловые электроны и дырки, обладающие очень малой кинетической энергией, движутся по кристаллу приблизительно таким же образом, как и дислоцированные ионы или ионные дырки, причем ΔU играет в данном случае роль энергии активации, а δ — средней длины свободного пробега.

Это обстоятельство не проявляется в характере температурной зависимости электронной электропроводности, приводя лишь к увеличению энергии $\frac{U}{2}$ в формуле (58) на ΔU.

Подытоживая изложенное, мы видим, что правильность структуры ионного кристалла, в особенности при высоких температурах, должна нарушаться не только диссоциацией его в смысле появления подвижных дислоцированных ионов и ионных дырок, но и ионизацией в смысле появления, вообще говоря, еще более подвижных электронов и электронных дырок. Соотношение между числом тех и других определяется относительной величиной энергии диссоциации и ионизации. Если первая меньше второй, то кристалл является ионным проводником (как, например, NaCl), в противном случае (например, Cu_2O) — электронным полупроводником. При приблизительном совпадении обеих энергий получаются смешанные полупроводники.

В случае ионных проводников ионизация, т. е. образование свободных электронов и дырок, может осуществляться путем освещения видимым или ультрафиолетовым светом более эффективным образом, чем путем нагревания. Большой интерес приобретает при этом вопрос о взаимоотношении между электронами (и электронными дырками), образованными светом, с одной стороны, и дислоцированными ионами и ионными дырками, созданными тепловым движением, — с другой.

Это взаимоотношение должно сводиться, с теоретической точки зрения, к застреванию, или, как говорят, «локализации», первых на вторых. Экспериментально ему соответствует появление в предварительно освещенном кристалле специфической окраски, которая сохраняется некоторое время после прекращения освещения, и притом тем дольше, чем ниже температура. Причина этой окраски — селективное поглощение света в так называемых «F-центрах», образованных фотоэлектронами, прилипшими к дислоцированным положительным ионам или к дыркам, образованным ушедшими отрицательными ионами. Последнее представление об F-центрах было выдвинуто де Буром и Полем;[40] первое было разработано мною в связи с вопросом о движении окрашенных мест щелочногалоидных кристаллов под действием внешнего электрического поля.[41]

Сохранение окраски, созданной предварительным освещением кристалла, обусловлено тем, что для отрыва электрона от соответствующего центра (например, ионизации нейтрального атома натрия в междоузлии решетки NaCl или удаления электрона, замещающего ион Cl^-) требуется некоторая энергия ΔU, так что рассматриваемый процесс «высвечивания» кристалла протекает со скоростью, пропорциональной $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$. При высоких температурах оно происходит практически мгновенно, при низких — в виде длительного послесвечения или фосфоресценции.

---

[40] См. дискуссию: Proc. Roy. Soc., 49, 000, 1937.

[41] J. Frenkel, Phys. Z. Sowjetunion, 5, 911, 1934. В этой работе, насколько мне кажется, было впервые выдвинуто представление о связи между центрами окрашивания в кристаллах и нарушениями порядка в них, обусловленными тепловым движением.

Согласно изложенному, F-центры могут возникать в освещенном кристалле лишь при наличии в нем нарушителей порядка в виде дислоцированных ионов и ионных дырок. Отсюда следует, что окрашивание кристалла при низких температурах невозможно. Этот вывод подтверждается на опыте и имеет, в частности, существенное значение для фотографии, так как скрытое фотографическое изображение представляет собой не что иное, как совокупность F-центров, созданных благодаря предварительному освещению.[42] Кажущееся нарушение его может иметь место в тех случаях, когда кристалл, подвергающийся освещению, был предварительно нагрет до высокой температуры и затем быстро охлажден («закален») и если скорость установления равновесного числа дислоцированных ионов и ионных дырок в нем достаточно мала.

Отсюда, между прочим, видно, что вопрос о механизме возникновения этих нарушителей порядка в ионных кристаллах (путем диссоциации решетки или же заглатывания их с поверхности) может быть решен наиболее просто исследованием кинетики процессов окрашивания кристаллов под влиянием освещения, а также последующего высвечивания.

Заметим в заключение, что центры окраски могут возникать в кристаллах при каких угодно низких температурах при наличии в них посторонних примесей. Такого рода примеси играют весьма существенную роль и для электронной проводимости кристалла в тех случаях, когда атомы примеси легко ионизируются, отдавая кристаллу свои наружные электроны, которые становятся, таким образом, свободными, или же обладают значительным сродством к электронам, отнимая их у окружающих атомов основного вещества и создавая тем самым подвижные электронные дырки в последнем.

---

[42] См.: В. Анастасевич и Я. Френкель, ЖЭТФ, 11, 127, 1941.

Глава вторая

НАРУШЕНИЯ ПОРЯДКА В СМЕШАННЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

§ 1. Порядок и беспорядок в расположении атомов в бинарных сплавах (интерметаллических соединениях)

До сих пор мы рассматривали лишь такие нарушения порядка в кристаллах, которые характеризуются наличием относительно небольшого числа нарушителей в виде подвижных дислоцированных атомов, ионов или электронов и соответствующих им дырок, как бы растворенных в кристаллической решетке и аналогичных, в смысле своего влияния на ее структуру, посторонним примесям.

Наряду, однако, с такого рода нарушениями правильности, характерными для «унарных» кристаллов и «бинарных» ионных кристаллов, в бинарных неионных кристаллах, в частности интерметаллических сплавах типа AB (или A_nB_m, где n и m — небольшие целые числа), наблюдаются гораздо более существенные нарушения порядка, выражающиеся не в частичной диссоциации решетки при высоких температурах, а в нарушении правильного чередования атомов разного сорта в ее узлах (при неизменном расположении последних). Так, например, в 50%-м сплаве золота с медью (CuAu) атомы обоих сортов образуют простую кубическую решетку, в узлах которой при низких температурах они чередуются в шахматнообразном порядке, т. е. совершенно таким же образом, как ионы натрия и хлора в решетке каменной соли, так что каждый атом Cu окружен шестью атомами Au, а каждый атом Au — шестью атомами Cu.[1] Однако по мере повышения температуры это правильное чередование разнородных атомов начинает все более и более нарушаться, пока при некоторой температуре и выше нее распределение атомов обоих сортов по узлам решетки не оказывается совершенно беспорядочным. Это уменьшение порядка в чередовании в бинарных сплавах до некоторой степени аналогично обычному плавлению кристаллов и могло бы быть названо «альтернационным плавлением», особенно в тех случаях, когда с повышением температуры степень порядка в чередовании атомов A и B непрерывно уменьшается, а затем при переходе через

[1] Аналогичное строение имеет β-латунь CuZn, с той разницей, что каждый атом одного сорта окружен не шестью, а восемью атомами другого сорта.

некоторую температуру T_0 скачкообразно обращается в нуль (что бывает связано с поглощением скрытой теплоты). Такого рода переход, наблюдаемый, в частности, в сплаве Cu_3Au, называется переходом первого рода.

В других случаях, например в сплаве CuAu, уменьшение порядка в чередовании атомов происходит непрерывно (без скачка) вплоть до полного его исчезновения при некоторой температуре T_0, сопровождаясь аномальным возрастанием теплоемкости при постоянном давлении C_p, достигающей конечного или бесконечного максимального значения при $T=T_0$ и круто спадающей к своему нормальному значению в области температур, превышающих T_0. Последняя называется при этом «температурой Кюри» (по аналогии с точкой Кюри, характеризующей

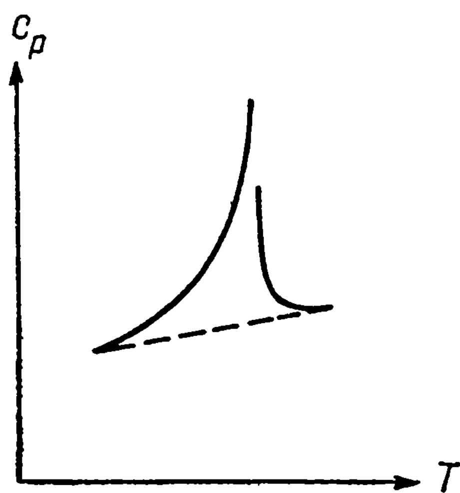


Рис. 6.

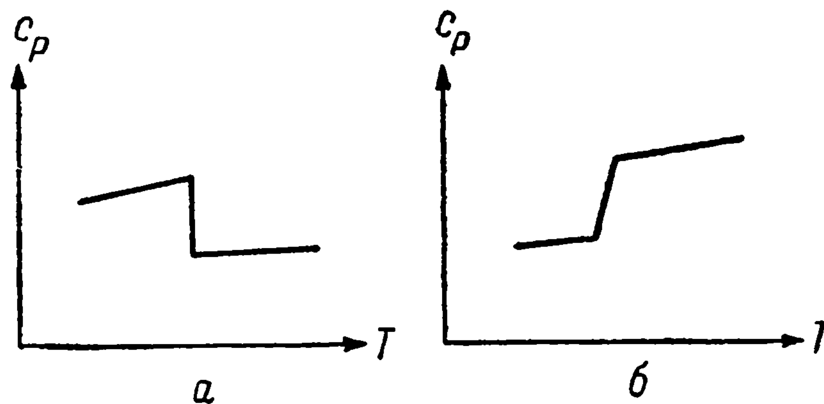


Рис. 7.

исчезновение ферромагнетизма), а самый переход — переходом второго рода.

Такой тип перехода иллюстрируется рис. 6, на котором пунктирная линия обозначает обычный ход удельной теплоемкости. Этот тип перехода часто путают с переходом, введенным под тем же наименованием Эренфестом и характеризующимся скачкообразным изменением удельной теплоемкости (рис. 7, *а*, *б*). Фактически последний переход никогда не наблюдался и не может соответствовать стабильному равновесию между соответствующими фазами.

С другой стороны, переходы второго рода, схематически изображенные на рис. 6, действительно имеют место не только в случае обычной точки Кюри или «альтернационного плавления», но и в ряде других случаев, часть которых будет рассмотрена ниже. Они могут трактоваться с чисто термодинамической точки зрения как обобщение переходов первого рода, причем температура точки перехода T_0 заменяется при этом интервалом температур ΔT около T_0. Скрытая теплота плавления заменяется соответственно интегралом $\int \Delta C_p dT$, где ΔC_p обозначает избыток теплоемкости над ее «нормальной величиной» (пунктирная линия на рис. 6). На самом деле, переход первого рода может быть описан формальным образом как предельный случай перехода второго рода с отклонением теплоемкости ΔC_p, представленным δ-функцией. Соответствующее изменение объема, V_2-V_1,

может быть представлено подобным же образом интегралом $V_0 \int \alpha_p dT$, где α_p — добавочное значение коэффициента теплового расширения при постоянном давлении.

В случае обычного перехода второго рода с конечным интервалом температур ΔT α_p как функция T имеет в точности ту же форму, что и C_p (показанную на рис. 6).

Значения ΔC_p и $\Delta \alpha_p$ приблизительно пропорциональны друг другу во всем диапазоне аномалии, характеризующей рассматриваемый переход.

Этот параллелизм между ΔC_p и $\Delta \alpha_p$ лег в основу точки зрения, согласно которой аномалии в величине теплоемкости могут рассматриваться как следствие аномалий теплового расширения вблизи точки Кюри. На самом деле удельная теплоемкость при постоянном объеме, поскольку она может быть непосредственно измерена или вычислена, обнаруживает гораздо меньшую аномалию в переходной области, чем C_p. По этой же причине, однако, можно предполагать, что скрытая теплота плавления (при постоянном давлении) обусловлена происходящим при этом возрастанием объема, что, очевидно, неверно или верно лишь частично, поскольку на самом деле возрастание энтропии и возрастание объема обусловливаются одной и той же причиной.

Мы вернемся к этим общим термодинамическим соображениям позднее, а сейчас рассмотрим более детально специальный случай перехода второго рода, состоящий в уменьшении упорядоченности в чередовании атомов A и B в сплаве AB с повышением температуры.

В случае ионного кристалла A^+B^- чередование ионов противоположных знаков вытекает из того обстоятельства, что разноименные ионы притягивают друг друга, в то время как одинаковые ионы взаимно отталкиваются. Аналогичное распределение нейтральных атомов A и B, обнаруживаемое при низких температурах, показывает, что различные атомы притягивают друг друга сильнее, чем атомы одного и того же сорта.

Тенденция к такому распределению характеризуется поэтому положительной величиной энергии

$$U = \frac{U_{AA} + U_{BB}}{2} - U_{AB}, \quad (1)$$

где U_{AA}, U_{BB}, U_{AB} обозначают взаимные потенциальные энергии двух атомов соответствующих сортов, расположенных в соседних узлах кристаллической решетки (на одном и том же среднем расстоянии друг от друга).

Поскольку силы взаимодействия между нейтральными атомами при увеличении расстояния между ними уменьшаются очень быстро (в противоположность тому, что мы имеем в случае ионов), потенциальная энергия всего кристалла, E, может быть представлена с достаточной точностью в виде суммы потенциальных энергий U_{AA}, U_{BB}, U_{AB} атомов, находящихся в ближайшем соседстве друг с другом. Правильное чередование атомов, оответствующее минимальному значению энергии E, должно иметь место

только при низких температурах. При более высоких температурах необходимо принимать во внимание не только энергию кристалла, но также и его энтропию, которая имеет тенденцию возрастать в результате уменьшения порядка в чередовании атомов обоих сортов.

В ионных кристаллах нарушения такого типа практически невозможны, так как связанное с ними увеличение энергии чрезвычайно велико по сравнению с kT. В большинстве же интерметаллических сплавов обмен местами у двух атомов разного сорта сопровождается увеличением энергии на величину того же порядка, что и средняя энергия теплового движения при относительно невысоких температурах, и может осуществляться при температурах, еще далеких от температуры плавления.

Следовательно, альтернационное плавление может иметь место при температуре T_0, лежащей ниже точки плавления; центры тяжести атомов A и B остаются в узлах кристаллической решетки, но теряется закономерность в чередовании их, характерная для низких температур.

Если координационное число решетки (т. е. число ближайших соседей у каждого атома) равно z, то при пересадке двух соседних атомов A и B энергия кристалла увеличивается, как нетрудно видеть, на

$$W = 2(z - 1)U, \tag{1a}$$

где U определяется формулой (1) (в предположении, что расположение всех остальных атомов остается правильным). По мере того, однако, как число таких неправильно пересаженных атомов возрастает, энергия, необходимая для пересадки каждой следующей пары, уменьшается, обращаясь в нуль, когда число атомов, сидящих на «чужих» местах, становится равным числу атомов, сидящих на «своих» местах. Строго говоря, понятие о своих и чужих местах утрачивает при этом всякий смысл. Если после такой предельной степени беспорядка атомы B начнут постепенно занимать места, которые раньше принадлежали атомам A, а атомы A — места, которые раньше занимали атомы B, то кристалл вновь вернется к упорядоченному строению с чередованием атомов A и B.

Условимся называть те узлы решетки AB, которые вначале занимали атомы A, четными, а те, которые занимали атомы B, — нечетными. Обозначим число атомов A, остающихся в четных узлах, через N_1, а число атомов A, перешедших в нечетные узлы, через N_2. Эти числа должны быть, соответственно, равны числу атомов B, оставшихся в нечетных узлах, и числу атомов B, перешедших в четные узлы.[2] Отношение

$$\xi = \frac{N_1 - N_2}{N},$$

[2] Подобная пересадка может фактически осуществляться как путем непосредственного обмена местами по Хевеши, так и косвенным образом, путем диффузионного перемешивания при движении атомов через междоузлия или дырки.

где $N=N_1+N_2$ — общее число атомов каждого сорта, может при этом служить мерой степени порядка в их расположении. Более правильным, впрочем, было бы воспользоваться для этой цели квадратом величины ξ, поскольку она не меняет знака при переходе атомов с четных узлов на нечетные и с нечетных на четные (см. следующий параграф).

Увеличение энергии кристаллической решетки, связанное с уменьшением степени порядка ξ от 1 ($N_2=0$) до данного значения, может быть вычислено, согласно Брэггу и Виллиамсу,[3] исходя из предположения, что увеличение энергии кристалла при пересадке двух атомов A и B из правильных положений в неправильные пропорционально существующей степени порядка ξ. Это увеличение принимается равным

$$\Delta E = W\xi, \tag{2}$$

где W определяется формулой (1а).

Для первой пересаженной пары оно равно W, для последней в случае N_2 подобных пар

$$W\frac{N_1-N_2}{N} = W\frac{N-2N_2}{N} = W\left(1-2\frac{N_2}{N}\right).$$

Суммируя эти значения, получаем следующее выражение для дополнительной энергии кристалла:

$$E = \frac{W}{N}\sum_{x=0}^{N_2}(N-2x) = N_2\left(1-\frac{N_2}{N}\right)W = \frac{N_1N_2}{N}W. \tag{3}$$

Этот результат может быть получен несколько более строгим образом, если исходить из менее произвольного предположения о том, что наличие атома A или B в четном или нечетном узле не влияет на расположение атомов в окружающих нечетных или четных узлах, которое всегда определяется степенью порядка ξ.

Рассмотрим четный узел. Поскольку он окружен нечетными узлами, число соседних с ним атомов типа A и B равно соответственно

$$z_A = z\frac{N_2}{N} \quad \text{и} \quad z_B = z\frac{N_1}{N}.$$

Пусть теперь из N рассматриваемых узлов решетки N_1 узлов занято атомами A и N_2 — атомами B. Их потенциальная энергия по отношению к окружающим атомам будет равна

$$N_1\left(\frac{N_2}{N}zU_{AA}+\frac{N_1}{N}zU_{AB}\right)+N_2\left(\frac{N_2}{N}zU_{BA}+\frac{N_1}{N}zU_{BB}\right).$$

[3] Предполагается, что все узлы заняты, т. е. что дырки отсутствуют (W. H. Bragg and E. Williams, Proc. Roy. Soc., A, 145, 699, 1934).

Для нечетных узлов мы получаем таким же образом

$$N_1\left(\frac{N_2}{N} zU_{BB} + \frac{N_1}{N} zU_{BA}\right) + N_2\left(\frac{N_2}{N} zU_{AB} + \frac{N_1}{N} zU_{AA}\right).$$

Полная потенциальная энергия кристалла равна половине суммы этих двух выражений. Вычитая из этой суммы наименьшее значение потенциальной энергии, соответствующее $N_2 = 0$, получаем (для дополнительной энергии кристалла) выражение

$$E = 2Uz\frac{N_2 N_1}{N}, \tag{3a}$$

идентичное (3), если $W = 2(z-1)U$ заменить на $2zU$, но зависящее совершенно одинаковым образом от степени порядка ξ. Так как, по определению ξ,

$$N_1 = \frac{1}{2}N(1+\xi), \quad N_2 = \frac{1}{2}N(1-\xi),$$

то

$$N_1 N_2 = \frac{N^2}{4}(1-\xi^2)$$

и, следовательно, согласно (3),

$$E = \frac{1}{4}NW(1-\xi^2). \tag{3b}$$

Так как пересадка N_2 пар атомов (A, B) с правильных мест на неправильные может быть осуществлена

$$\frac{N!}{N_1!\,N_2!}$$

способами, соответствующими различному выбору N_2 нечетных мест для атомов A и тем самым — освобождению N_2 четных мест для атомов B, связанное с этим увеличение энтропии равно

$$S = k[\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!]. \tag{4}$$

Составляя выражение для свободной энергии кристалла[4]

$$F = E - TS$$

и отыскивая минимум его как функцию N_1 и N_2 при условии $N_1 + N_2 = N$, получаем, согласно (3) и (4):

$$\frac{N_1}{N}W + kT\ln N_2 = \frac{N_2}{N}W + kT\ln N_1,$$

[4] Или, вернее, той части ее, которая обусловлена уменьшением степени порядка в чередовании атомов без учета проистекающего отсюда изменения в их колебательном движении.

т. е.

$$\frac{N_1 - N_2}{N} W = kT \ln \frac{N_1}{N_2},$$

или

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{W\xi}{kT}}. \tag{5}$$

Заметим, что это соотношение представляет собой непосредственное выражение принципа Больцмана. В самом деле, отношение $\frac{N_2}{N_1}$ равно отношению вероятности P_2 того, что (при данной степени порядка) два какихлибо атома окажутся в неправильных (пересаженных) положениях, к вероятности P_1 того, что они будут находиться на своих (правильных) местах; величина же $W\xi$, согласно сделанному выше предположению, равна разности потенциальных энергий для этих двух конфигураций.

Так как

$$\xi = \frac{N_1 - N_2}{N} = \frac{1 - \frac{N_2}{N_1}}{1 + \frac{N_2}{N_1}},$$

отсюда следует

$$\xi = \frac{1 - e^{-\frac{W\xi}{kT}}}{1 + e^{-\frac{W\xi}{kT}}} = \frac{e^{\frac{W\xi}{2kT}} - e^{-\frac{W\xi}{2kT}}}{e^{\frac{W\xi}{2kT}} + e^{-\frac{W\xi}{2kT}}},$$

т. е.

$$\xi = \operatorname{th} \frac{W\xi}{2kT}. \tag{5a}$$

Это уравнение, полученное впервые Брэггом и Виллиамсом, определяет степень порядка в расположении атомов кристалла AB по узлам решетки в зависимости от температуры. Так как функция $\operatorname{th} \alpha\xi$, где $\alpha = \frac{W}{2kT}$, при возрастании ξ асимптотически приближается к 1, а начальный наклон касательной к изображающей ее кривой (в точке $\xi = 0$) равен α, предыдущее уравнение имеет решение, отличное от нуля, лишь при условии $\alpha \geqslant 1$, т. е. $T \leqslant T_0$, где

$$T_0 = \frac{W}{2k}. \tag{5b}$$

Эта температура, как уже упоминалось, называется критической температурой упорядочения сплава или точкой Кюри (по аналогии с ферромагнитной точкой Кюри, характеризующей исчезновение спонтанного намагничения, роль которого играет в рассматриваемом случае степень порядка). Зависимость ξ от температуры T представляется графически кривой рис. 8. В точке $T = T_0$ касательная к ней имеет вертикальное направление, что

соответствует чрезвычайно быстрому уменьшению степени порядка в кристалле при приближении к точке Кюри.

Зависимость ξ от T вблизи этой точки может быть получена в упрощенной форме из трансцендентного уравнения (5a), если ввиду малости ξ разложить гиперболический тангенс в ряд по формуле

$$\operatorname{th} \alpha\xi = \alpha\xi \left[1 - \frac{1}{3} (\alpha\xi)^2\right],$$

отбросив члены высшего порядка малости. Приравнивая это выражение ξ, получаем после сокращения

$$\xi^2 = \frac{3}{\alpha^2}\left(1 - \frac{1}{\alpha}\right)$$

или, так как коэффициент $\alpha = \frac{W}{2kT} = \frac{T_0}{T}$ близок к 1,

$$\xi^2 = 3\,\frac{T_0 - T}{T_0}. \qquad (6)$$

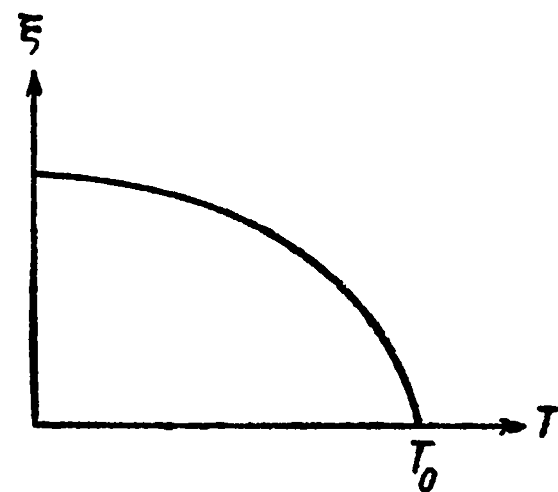


Рис. 8.

Эта формула представляет собой уравнение параболы с осью, направленной в сторону отрицательной оси T, и с вершиной в точке $T = T_0$.

Быстрое уменьшение степени порядка вблизи точки Кюри связано с быстрым увеличением теплоемкости. Дополнительная часть этой теплоемкости, связанная с возрастанием беспорядка в распределении атомов A и B по узлам решетки, может быть представлена формулой

$$\Delta C_p = T\,\frac{dS}{dT},$$

где S — энтропия, определяемая формулой (4).

Замечая, что $dS = -k \ln N_1 dN_1 - k \ln N_2 dN_2 = -k(\ln N_1 - \ln N_2)\frac{N}{2}d\xi = -\frac{Nk}{2}\ln\frac{N_1}{N_2}d\xi$, имеем, в соответствии с (5),

$$\Delta C_p = -\frac{NW}{2}\,\xi\,\frac{d\xi}{dT},$$

что, согласно (3b), совпадает с $\frac{dE}{dT}$, т. е. со скоростью возрастания энергии при повышении температуры; этого, конечно, и следовало ожидать.[5]

[5] Это следует из общего термодинамического соотношения

$$C_p = T\,\frac{dS}{dT} = \frac{\partial E}{\partial T} + p\,\frac{\partial V}{\partial T},$$

если $p = 0$ или $p\,\frac{dV}{dT}$ мало по сравнению с $\frac{\partial E}{\partial T}$.

Подставляя в предыдущее выражение приближенное значение ξ из (6), получаем

$$(\Delta C_p)_0 = \frac{3NW}{4T_0},$$

или, так как $T_0 = \frac{W}{2k}$,

$$(\Delta C_p)_0 = \frac{3}{2} kN = \frac{3}{2} R. \tag{6a}$$

Таким образом, при приближении к точке Кюри дополнительная теплоемкость, соответствующая процессу разупорядочения сплава, постепенно возрастает, сначала медленно, а затем все быстрее и быстрее, приближаясь к предельному значению $\frac{3}{2} R$ (R — «газовая постоянная» для совокупности N частиц), после чего скачкообразно падает до нуля.

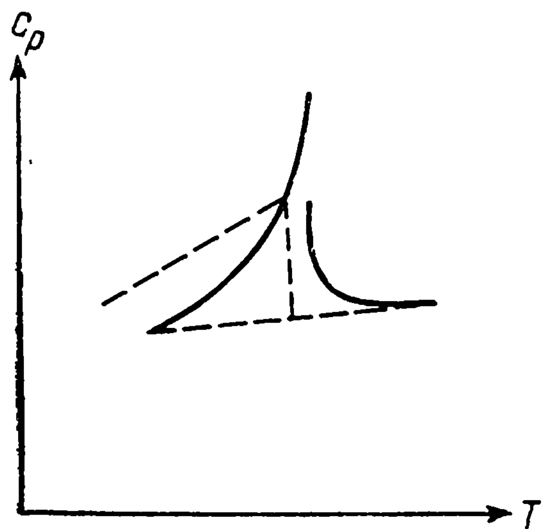


Рис. 9.

Это поведение соответствует в общих чертах концепции Эренфеста о переходах второго рода и может быть иллюстрировано рис. 7, *а*.

В действительности, однако, кривая (C_p, T) имеет совершенно другую форму, более или менее соответствующую рис. 9 (сплошная кривая).

Поэтому представляется более правильным говорить не о с к а ч к е, а о п и к е теплоемкости, несколько асимметричной формы, с возрастающей ветвью, более пологой, чем нисходящая. На рис. 9 сравниваются истинный ход теплоемкости сплавов вблизи температуры Кюри и теоретическая кривая Брэгга—Виллиамса (пунктирная линия).

§ 2. Дальний и ближний порядки

Отмеченное расхождение между опытом и теорией Брэгга—Виллиамса объясняется неточностью положенного в ее основу допущения о пропорциональности между энергией разупорядочения (т. е. энергией обмена местами у двух правильно расположенных атомов) и степенью порядка (т. е. числом еще не пересаженных пар) ξ. Приведенное выше обоснование этого допущения не может считаться убедительным, так как оно не учитывает того обстоятельства, что о т н о с и т е л ь н о е расположение взаимодействующих, т. е. соседних, атомов может оставаться более или менее правильным при полной неправильности их а б с о л ю т н о г о расположения по узлам решетки.

При этом под «более или менее правильным» относительным расположением атомов подразумевается преобладание атомов B вокруг атомов A или атомов A вокруг атомов B, независимо от того, расположен ли цен-

тральный атом правильно или неправильно в рассматривавшемся ранее смысле слова, т. е. находится ли он в «своем» узле (четном для A или нечетном для B) или в «чужом». Порядок в этом ранее рассмотренном смысле, характеризуемый расположением атомов A и B не по отношению друг к другу, а по отношению к узлам решетки, разделяемым на «свои» (четные) и «чужие» (нечетные) в соответствии с исходным расположением атомов во вполне упорядоченном состоянии, называется обычно «порядком на больших расстояниях» или просто дальним порядком.[6] Порядок в относительном расположении соседних атомов в смысле преобладания разноименных соседей над одноименными называется «порядком на малых расстояниях», «локальным» или ближним порядком.[7] Степень дальнего порядка определяется отношением (2); что же касается ближнего порядка, то в 50%-м бинарном сплаве степень его η определяется отношением среднего значения разности между числом разноименных соседей z' и одноименных z'' к общему числу соседей $z=z'+z''$ (равному координационному числу кристаллической решетки):

$$\eta=\frac{z'-z''}{z'+z''}=\frac{z'-z''}{z}. \tag{7}$$

Если степень ближнего порядка равна 1, то все атомы A расположены в узлах одной четности (т. е. четных или нечетных), а все атомы B — в узлах другой четности (т. е. нечетных или четных). Этому расположению соответствует степень дальнего порядка ξ, равная 1 или — 1. Заметим, что противоположные по знаку значения ξ характеризуют эквивалентные друг другу степени дальнего порядка.

С этой точки зрения последний следовало бы определять абсолютным значением или квадратом параметра ξ.

Нетрудно показать, что не только в предельном случае $\xi=\pm 1$, но и при малых нарушениях степени дальнего порядка величина ξ^2 совпадает со степенью ближнего порядка (7). Однако при дальнейшем уменьшении порядка степень ближнего порядка η убывает медленнее, чем ξ^2, сохраняя конечное значение как в точке Кюри, так и выше нее и стремясь к нулю теоретически лишь при $T=\infty$.

В самом деле, равенство $\xi=0$, т. е. совершенно беспорядочное расположение атомов A и B по четным и нечетным узлам решетки (принадлежавшим в исходном состоянии кристалла соответственно первым и вторым), ни в какой мере не противоречит возможности преобладания атомов B в окружении атомов A (как тех, которые расположены «правильно», т. е. в бывшем своем узле, так и тех, которые оказались в бывшем чужом узле, принадлежавшем в исходном расположении одному из атомов B). С повышением температуры степень этого преобладания, т. е. степень ближнего порядка, должна монотонно и плавно уменьшаться.

[6] «Long distance order» у английских авторов.

[7] Это определение ближнего порядка было введено Бете (H. Bethe, Proc. Roy. Soc., A, 150, 552, 1935).

Зависимость η от температуры T можно найти в грубо приближенной форме следующим образом. Будем рассматривать сначала лишь атомы A вместе со всеми z атомами, окружающими каждый из них. Вероятность того, что соседом рассматриваемого атома A окажется атом B, обозначим через p'_A, а вероятность того, что им окажется другой атом A, — через p''_A; соответствующие значения потенциальной энергии обозначим через U'_A и U''_A. Согласно принципу Больцмана,

$$\frac{p''_A}{p'_A} = \frac{e^{-\frac{U''_A}{kT}}}{e^{-\frac{U'_A}{kT}}} = e^{-\frac{U''_A - U'_A}{kT}}.$$

Если при определении энергий U'_A и U''_A учитывать лишь взаимодействие между рассматриваемым центральным атомом A и его соседями (B или A), не принимая во внимание взаимодействия этих соседей друг с другом и с более отдаленными атомами (что, очевидно, является грубым упрощением задачи), то можно положить

$$U'_A = U_{AB}, \quad U''_A = U_{AA}$$

и, следовательно,

$$\frac{p''_A}{p'_A} = e^{-\frac{U_{AA} - U_{AB}}{kT}}.$$

Аналогичным образом получаем соотношение

$$\frac{p''_B}{p'_B} = e^{-\frac{U_{BB} - U_{AB}}{kT}},$$

характеризующее вероятное окружение атома B.

Отождествляя отношение вероятностей $\frac{p''}{p'}$ с отношением числа разноименных и одноименных соседей у соответствующего центрального атома, получаем для степени ближнего порядка по отношению к атомам A выражение

$$\eta_A = \frac{1 - e^{-\frac{U_{AA} - U_{AB}}{kT}}}{1 + e^{-\frac{U_{AA} - U_{AB}}{kT}}} = \operatorname{th} \frac{U_{AA} - U_{AB}}{2kT}, \tag{8}$$

а для степени ближнего порядка по отношению к атомам B аналогичное, но, вообще говоря, численно отличное выражение

$$\eta_B = \operatorname{th} \frac{U_{BB} - U_{AB}}{2kT}. \tag{8a}$$

Они совпадают друг с другом лишь в частном случае $U_{AA}=U_{BB}$, сводясь при этом к

$$\eta = \operatorname{th}\frac{U}{2kT}, \tag{8b}$$

где

$$U = \frac{1}{2}(U_{AA}+U_{BB}) - U_{AB}.$$

Естественно было бы ожидать, что степень ближнего порядка должна всегда быть одинаковой в отношении атомов обоего сорта, определяясь в общем случае $U_{AA}\neq U_{BB}$ одним и тем же параметром U (а не двумя разными параметрами $U_{AA}-U_{AB}$ и $U_{BB}-U_{AB}$) с помощью формулы, представляющей собой уточнение формулы (8b).

Вывести это более точное выражение для степени ближнего порядка как функции температуры оказывается, однако, делом весьма нелегким. В сущности задача эта не решена удовлетворительным образом и поныне, несмотря на ряд интересных и более или менее удачных попыток Бете, Пайерльса, Кирквуда и др.[8]

Простое и точное решение она допускает лишь в случае линейной цепочки атомов, представляющей собой как бы одномерный кристалл.

Не останавливаясь на этом вопросе, не представляющем физического интереса, рассмотрим вопрос о ближнем и дальнем порядке в трехмерном кристалле для двух предельных частных случаев: а) низких температур, когда степень порядка близка к 1, и б) высоких температур, когда дальний порядок равен нулю.

Поскольку энергия разупорядочения E обусловливается взаимодействием одних лишь соседних атомов, она должна зависеть не от дальнего порядка ξ, как это предполагается в теории Брэгга—Виллиамса, а от ближнего порядка η. Так как, по определению этой величины, число разноименных соседей равно в среднем

$$z' = \frac{1}{2}z(1+\eta),$$

а одноименных —

$$z'' = \frac{1}{2}z(1-\eta),$$

для энергии E получается выражение

$$E = \frac{1}{2}N[(U_{AA}-U_{AB})z'' + (U_{BB}-U_{AB})z''],$$

---

[8] H. Bethe, loc. cit.; R. Peierls, Proc. Roy. Soc., A, **154**, 207, **1936**; J. Kirkwood, J. Chem. Phys., **6**, 70, 1938; см. также обзор Ф. И. Никса и В. Шокли (УФН, **20**, 344, 1938).

где N — число атомов одного сорта (равное числу атомов другого сорта), т. е.

$$E = \frac{1}{2} NUz (1 - \eta). \tag{9}$$

Сравнивая это выражение с выражением (3b) теории Брэгга—Виллиамса и вспоминая, что $W=2Uz$, мы видим, что оба выражения совпадают, если положить

$$\eta = \xi^2, \tag{9a}$$

как это уже отмечалось выше.

В действительности, однако, уравнение (3b) было получено при неверном предположении, что расположение атомов сортов A и B вокруг одного из них определяется степенью дальнего порядка, так что уравнение (3b) необоснованно; что касается уравнения (9), то оно справедливо.

В то время как энергия E является функцией ближнего порядка, энтропия S с помощью справедливого выражения (4) определяется как функция дальнего порядка (или же чисел N_1 и N_2, с помощью которых последний может быть определен). Если это так, то дальний порядок никогда не исчезает, поскольку для $\xi=0$ свободная энергия будет функцией только η, которая, исходя из условия минимума свободной энергии $F = E(\eta) - TS(\xi)$, т. е. $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$, дает $\eta = 1$. Мы видим, таким образом, что в точной теории S должна быть определена как функция ξ и η.

Понятие ближнего порядка можно рассматривать не только как физически связанное с понятием дальнего порядка, особенно при высоких степенях последнего, но как развитие понятия дальнего порядка при распространении его не на весь кристалл, а лишь на более или менее ограниченную его часть. При этом термин «дальний» следует, конечно, понимать в несколько условном смысле, в зависимости от величины тех расстояний, для которых степень порядка в чередовании атомов разного сорта остается более или менее постоянной по величине и по знаку. Степени порядка, отличающиеся друг от друга только знаком (при единообразном для всего кристалла разделении узлов на четные и нечетные), мы будем считать эквивалентными.

При таких условиях противопоставление дальнего и ближнего порядков становится нецелесообразным и мы вправе говорить просто о степени порядка ξ как некоторой функции координат x, y, z, принимающей различные значения в промежутке от $+1$ до -1.

Для определения этой функции мы должны поступать следующим образом. Данная точка рассматривается как центр сферы (или куба) с радиусом (или ребром) L, во много раз бóльшим постоянной решетки a, но малым по сравнению с макроскопическими масштабами, так, чтобы можно было воспользоваться установленным в предыдущем параграфе общим определением степени дальнего порядка по формуле (2) для объема кристалла,

заключенного внутри этой сферы (или куба). При этом атомы A могут оказаться преимущественно на нечетных местах, а атомы B — на четных (при единообразном определении четности их для всего кристалла). Определенную таким образом степень дальнего порядка в «окрестностях» данной точки мы будем трактовать как некоторую, вообще говоря, непрерывную функцию ее координат.

Такое определение степени порядка особенно удобно и целесообразно в случае, например, неравномерно нагретого кристалла, поскольку степень порядка в каждом макроскопически малом, но микроскопически большом элементе объема можно считать функцией температуры этого объема (или его центральной точки).

Однако в том случае, когда весь кристалл находится в макроскопически одинаковых условиях, необходимо отличать среднее значение степени порядка для всего кристалла $\bar{\xi}$ от его локального значения $\xi(x, y, z)$. Последнее не должно при этом изменяться слишком быстро от одной точки к другой; в противном случае предыдущее определение его утрачивает смысл. Впрочем, функция $\xi(x, y, z)$ не должна быть обязательно непрерывной для всего кристалла; вполне допустимы также и «кусочно-непрерывные» функции, т. е. функции, остающиеся непрерывными внутри достаточно больших областей, но терпящие разрыв на границах их с соседними областями.

Разность $\xi - \bar{\xi} = \Delta\xi$ между локальным и средним значениями порядка будем называть ф л у к т у а ц и е й последнего. Среднее значение квадрата этой флуктуации для всего кристалла $\overline{(\Delta\xi)^2}$ представляет собой столь же, если не более, существенную характеристику его, как и среднее значение $\bar{\xi}$. Выше точки Кюри, когда $\bar{\xi}$ обращается в нуль, величина $\overline{(\Delta\xi)^2}$ может быть отождествлена с введенной ранее степенью ближнего порядка η. В общем случае последняя может быть определена как среднее значение ξ^2:

$$\eta = \overline{\xi^2} = (\bar{\xi})^2 + \overline{(\Delta\xi)^2}. \tag{10}$$

При близости $|\bar{\xi}|$ к 1 эта формула сводится к формуле $\eta = (\bar{\xi})^2$, которой мы пользовались выше, не делая различия между ξ и $\bar{\xi}$.

Наряду с $\bar{\xi}$ и $\overline{(\Delta\xi)^2}$ степень упорядоченности кристалла в целом может быть охарактеризована еще одним параметром, а именно средним значением произведения значений ξ в двух точках (x_i, y_i, z_i и x_k, y_k, z_k), находящихся на заданном расстоянии друг от друга (независимо от абсолютного положения одной из них и от направления соединяющей их прямой). Этот параметр

$$\zeta(R) = \overline{\xi_i \xi_k}$$

является мерой корреляции в относительном расположении атомов разного сорта, находящихся на расстоянии R друг от друга. При $R = 0$ $\xi = \eta$; с возрастанием R ζ убывает, стремясь в пределе ($R = \infty$) к $(\bar{\xi})^2$.

То значение расстояния R, для которого функция $\zeta(R)$ сводится к некоторой доле, например половине своего максимального значения, может служить мерой степени дальности порядка в кристалле. Мы будем определять эту дальность уравнением

$$\zeta(R)=\frac{1}{2}\eta.$$

Следует подчеркнуть, что определяемая этим уравнением дальность R должна быть по крайней мере в несколько раз больше постоянной решетки; в противном случае данное выше определение ξ как функции координат утрачивает смысл.

В случае достаточной близости точек i и k можно выражать ξ_k через ξ_i с помощью приближенной формулы:

$$\xi_k=\xi_i+\left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)_i(x_k-x_i)+\left(\frac{\partial\xi}{\partial y}\right)_i(y_k-y_i)+$$
$$+\left(\frac{\partial\xi}{\partial z}\right)_i(z_k-z_i)+\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}\right)_i(x_k-x_i)^2+\ldots$$

При усреднении по всем направлениям прямой, соединяющей точки i и k, линейные члены обращаются в нуль, так же как и произведения вида $(x_k-x_i)(y_k-y_i)$. В результате мы получаем

$$\zeta(R)=\overline{\xi^2}+\frac{R^2}{6}\overline{\xi\left(\frac{\partial^2\xi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\xi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\xi}{\partial z^2}\right)},$$

т. е.

$$\zeta(R)=\overline{\xi^2}+\frac{1}{6}R^2\overline{\xi\nabla^2\xi},$$

или, так как

$$\overline{\xi\nabla^2\xi}=\frac{1}{V}\int\xi\nabla^2\xi dV=\frac{1}{V}\int[\operatorname{div}(\xi\nabla\xi)-(\nabla\xi)^2]\,dV=-\frac{1}{V}\int(\nabla\xi)^2\,dV=-\overline{(\nabla\xi)^2},$$

$$\zeta(R)=\eta-\frac{1}{6}R^2\overline{(\nabla\xi)^2}. \tag{10a}$$

Отсюда следует, что дальность порядка может быть определена приближенно из равенства

$$R^2=3\frac{\eta}{\overline{(\nabla\xi)^2}}, \tag{10b}$$

т. е. практически отождествлена с обратным значением среднего квадратичного градиента функции ξ.

Величины $\bar\xi$ или $(\bar\xi)^2$, $\overline{(\Delta\xi)^2}=\eta-(\bar\xi)^2$ и $\overline{(\nabla\xi)^2}$ представляют собой три фундаментальных параметра, характеризующих структуру кристалла (в смысле более или менее правильного чередования атомов A и B) в целом. Энер-

гия, энтропия, а следовательно, и свободная энергия кристалла должны зависеть не только от ξ, как предполагается в теории Брэгга—Виллиамса, не только от ξ и η, как допускается в теории Бете, но также и от $\overline{(\Delta\xi)^2}$. Последнее обстоятельство было отмечено Л. Д. Ландау в работе, посвященной вопросу о рассеянии рентгеновских лучей в интерметаллических сплавах вблизи точки Кюри.[9]

Что касается зависимости энергии (или свободной энергии) от $\overline{(\nabla\xi)^2}$, то естественно предположить, что по крайней мере вблизи точки Кюри она сводится к простой пропорциональности этой величине, т. е. что на единицу объема она составляет $\frac{1}{2}\gamma\overline{(\nabla\xi)^2}$, где γ — некоторый положительный коэффициент. Порядок величины его можно определить из того соображения, что в пределе, при соприкосновении двух областей с резко различными значениями ξ, например $\xi=1$ и $\xi=0$ или $\xi=-1$, величина $(\nabla\xi)^2$ достигает предельного значения порядка $\frac{1}{a^2}$, где a — постоянная решетки, к которой в рассматриваемом случае сводится толщина переходного слоя. Величину $\frac{1}{2}\gamma\overline{(\nabla\xi)^2}a \approx \frac{\gamma}{a}$ можно при этом трактовать как поверхностную энергию, отнесенную к единице площади поверхности разрыва. С другой стороны, она должна быть равна по порядку величины произведению энергии пересадки двух атомов

$$W = 2(z-1)U = (z-1)(U_{AA} + U_{BB} - 2U_{AB})$$

на число атомов в единице поверхностного слоя $\frac{1}{a^2}$. Таким образом,

$$\gamma \cong \frac{W}{a}.$$

Поверхности разрыва ξ фактически возникают при закалке сплавов, т. е. при их быстром охлаждении. Процесс упорядочения, начинаясь в различных участках кристалла несогласованным образом, может при этом привести к тому, что в соседних областях ξ будет иметь противоположные знаки («антифазные области» по Сайксу и Джонсу). В условиях термодинамического равновесия подобные разрывы, конечно, отсутствуют и изменение ξ, обусловленное тепловыми флуктуациями, присходит достаточно медленно.

§ 3. Усовершенствование теории Брэгга—Виллиамса

Изложенные соображения позволяют, между прочим, объяснить одну существенную черту сплошной кривой рис. 6, характеризующей зависимость аномальной теплоемкости ΔC_p от температуры, а именно сохранение

[9] L. D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion, 12, 123, 1937.

слегка повышенного значения теплоемкости выше температуры Кюри и постепенное спадание ΔC_p к нулю. Это обстоятельство следует, очевидно, отнести за счет сохранения некоторой степени ближнего порядка η или, что то же самое, за счет флуктуаций в порядке ξ выше температуры Кюри и постепенного уменьшения η по мере дальнейшего повышения температуры.

Пользуясь формулой (9) и подставляя в нее значение (8b) для η, получаем следующее выражение для «остаточной» энергии разупорядочения как функции температуры:

$$E = \frac{2zUN}{e^{\frac{U}{kT}} - 1},$$

откуда для соответствующей добавочной теплоемкости получается выражение

$$\Delta C = \frac{dE}{dT} = \frac{2zNU^2}{\left(e^{\frac{U}{kT}} - 1\right)^2} \frac{e^{\frac{U}{kT}}}{kT^2} = \frac{zNU^2}{kT^2} \frac{1}{2\,\mathrm{sh}^2 \frac{U}{2kT}},$$

которое, по крайней мере качественно, правильно описывает «хвост» кривой теплоемкости выше температуры Кюри.

Необходимо, однако, отметить, что при экстраполяции предыдущей формулы, т. е. выражения (8b) для степени ближнего порядка, в область более низких температур мы не получили бы ни малейшего намека на существование точки Кюри, т. е. разрыва в производной $\frac{dC}{dT}$ при некоторой температуре $T = T_0$.

Между тем, как уже было отмечено выше, этот разрыв оказывается выраженным на опыте гораздо резче (в смысле крутизны подъема кривой теплоемкости и величины ее максимального значения), чем по теории Брэгга—Виллиамса. Это обстоятельство представляется тем более странным, что теория Брэгга—Виллиамса пользуется выражением для энергии, основанным на экстраполяции в область высоких температур того соотношения между степенью ближнего и дальнего порядка ($\eta = \xi^2$), которое, строго говоря, относится лишь к низким температурам, вовсе не учитывая влияния температуры на ход ближнего порядка, обнаруживающегося выше точки Кюри.

В теориях Бете, Кирквуда и других[10] это затруднение преодолевается путем применения более точного выражения для энтропии, связываемой с данным значением энергии, которое определяется в функции ближнего порядка формулой (9). Выражение (4) становится неприемлемым при малых ζ потому, что в этом случае для различных размещений $N_2 = \frac{1}{2} N (1 - \xi)$

[10] См. сноску на стр. 85.

атомов по «чужим» узлам решетки получаются существенно различные значения энергии E в зависимости от того, оказываются ли расположенными рядом одинаковые или разные атомы. Таким образом, число размещений $P(E)$, совместимых с заданным значением E [которое определяется через степень ближнего порядка по формуле (9)], оказывается в случае $N_2 \approx N_1$ существенно уменьшенным по сравнению со значением $N!/(N_1!N_2!)$ теории Брэгга—Вильямса. Соответственно этому уменьшается и энтропия, определяемая по формуле $S=k \ln P$, и замедляется ее возрастание при уменьшении степени дальнего порядка. Рассмотрим выражение для свободной энергии F как функции ξ в области малых значений ξ.

Полагая в выражении (4) теории Брэгга—Вильямса $N_1 = \frac{1}{2} N(1+\xi)$ и $N_2 = \frac{1}{2} N(1-\xi)$ и пользуясь формулой Стирлинга $x! \approx \left(\frac{x}{e}\right)^x$, получаем

$$S = kN \ln 2 - \frac{kN}{2}[(1+\xi)\ln(1+\xi) + (1-\xi)\ln(1-\xi)]. \tag{11}$$

При $\xi \to 0$ это выражение с точностью до величин шестого порядка малости сводится к

$$S = -\frac{kN}{2}\left(\xi^2 + \frac{1}{6}\xi^4 + \frac{1}{15}\xi^6\right) \tag{11a}$$

(постоянная $kN \ln 2$ здесь опущена). Отсюда для свободной энергии в интересующей нас области получаем выражение

$$F = \frac{1}{4} NW(1-\xi^2) + \frac{NkT}{2}\left(\xi^2 + \frac{1}{6}\xi^4 + \frac{1}{15}\xi^6\right) =$$

$$= \frac{1}{4} NW - N\left(\frac{W}{4} - \frac{1}{2} kT\right)\xi^2 + \frac{1}{12} NkT\xi^4 + \frac{1}{30} NkT\xi^6,$$

т. е.

$$F = A + B\eta + \frac{1}{2} C\eta^2 + \frac{1}{3} D\eta^3, \tag{12}$$

где для краткости положено $\xi^2 = \eta$ и

$$A = \frac{1}{4} NW, \quad B = N\left(-\frac{W}{4} + \frac{kT}{2}\right), \quad C = \frac{1}{6} NkT, \quad D = \frac{1}{10} NkT. \tag{12a}$$

(Здесь η представляет собой не степень ближнего порядка, а вспомогательный параметр).

Указанное выше уменьшение величины энтропии S, а также скорости ее возрастания с приближением ξ к нулю и связанное с этим более правильное определение энергии как функции дальнего порядка может быть учтено формальным образом путем надлежащего определения коэффициентов A, B, C, D в формуле (12) как функций температуры.

Вопрос этот был рассмотрен с чисто феноменологической точки зрения Л. Д. Ландау.[11]

Предположим сначала, что в формуле (12) можно, ввиду предполагаемой малости η, пренебречь последним членом (для этого необходимо, чтобы при $\eta \to 0$ коэффициент C сохранял конечное значение). Из условия минимума F как функции η получаем при этом

$$\eta = -\frac{B}{C}, \qquad (13)$$

что совпадает с формулой (6), если коэффициенты B и C определены согласно (12a).

Поскольку мы ограничиваемся соседством с точкой Кюри $T = T_0$ и для исчезновения η в этой точке необходимо, согласно (13), чтобы при $T = T_0$, $B = 0$, а $C > 0$, разлагая функции $B(T)$ и $C(T)$ в ряд Тейлора по степеням $(T - T_0)$, можно ограничиться линейными выражениями и положить

$$B = B_1 (T - T_0), \quad C = C_0 + C_1 (T - T_0). \qquad (13a)$$

Для того чтобы величина η оставалась равной нулю не только при $T = T_0$, но и при $T > T_0$ [т. е. чтобы выше T_0 функция $F(\eta)$ не имела минимума при $\eta \neq 0$], необходимо условие: $B_1 > 0$. Мы получаем, таким образом, из общих термодинамических соображений результаты, совпадающие в основных чертах с теми, которые следуют из теории Брэгга—Вилллиамса и выражаются формулами (12a) с вытекающими из них следствиями относительно аномального хода теплоемкости. Для того чтобы получить более крутое возрастание последней при приближении к точке Кюри, необходимо предположить, следуя Л. Д. Ландау, что при $T = T_0$ обращается в нуль не только B, но и C, т. е. что нулевой член в разложении $C(T)$ по степеням $T - T_0$ также обращается в нуль. При таких условиях необходимо сохранить кубический член в формуле (12), положив

$$B = B_1 (T - T_0), \quad C = C_1 (T - T_0) \text{ и } D = D_0 + D_1 (T - T_0), \qquad (13b)$$

где $D_0 \neq 0$. Условие $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$ приводит в этом случае к уравнению

$$B + C\eta + D\eta^2 = 0,$$

т. е.

$$\eta = \frac{-C \pm \sqrt{C^2 - 4BD}}{2D}. \qquad (14)$$

[11] L. D. Landau, Phys. Z. Sowjetunion, 8, 113, 1935; см. также: Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М.—Л., 1940, §§ 69, 70.

Подставляя значение η в выражение для второй производной F по η, получаем

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = C + 2D\eta = \pm \sqrt{C^2 - 4BD}. \qquad (14a)$$

Отсюда видно, что один из корней, именно

$$\eta = \frac{-C + \sqrt{C^2 - 4BD}}{2D},$$

соответствует минимуму свободной энергии, а другой — максимуму.

В непосредственной близости к точке Кюри это выражение сводится к

$$\eta = \sqrt{\frac{B_1 (T_0 - T)}{D_0}}, \qquad (15)$$

поскольку $(T - T_0)$ можно считать в данном случае малой величиной по сравнению с $\sqrt{|T - T_0|}$. Так как при $T < T_0$ η должно иметь вещественное значение, в этом случае $\frac{B}{D} > 0$, т. е. $\frac{B_1}{D_0} < 0$.

Мы видим, таким образом, что в то время как раньше (т. е. при $C_0 \neq 0$) величина $\eta = \xi^2$ спадала к нулю при приближении T к T_0 пропорционально первой степени разности $T_0 - T$, теперь (т. е. при $C_0 = 0$) она стремится к нулю пропорционально квадратному корню из этой разности. Это обстоятельство приводит к существенно иному ходу изменения теплоемкости вблизи точки Кюри.

Выражая энтропию S через свободную энергию F по формуле $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, имеем вблизи точки Кюри в первом приближении

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} - B_1 \eta$$

и, следовательно,

$$\Delta C = T \frac{\partial S}{\partial \eta} \frac{d\eta}{dT} \approx -B_1 T_0 \frac{\partial \eta}{\partial T},$$

т. е., согласно (15),

$$\Delta C = \frac{\text{const}}{\sqrt{T_0 - T}} \left(\text{const} = \frac{B_1^{3/2} T_0}{2 D_0^{1/2}} \right). \qquad (15a)$$

Этот результат, полученный Л. Д. Ландау, находится в лучшем по сравнению с теорией Брэгга—Виллиамса соответствии с опытными данными о возрастании удельной теплоемкости при приближении к точке Кюри со стороны низких температур. В целях объяснения «хвоста» кривой $C'(T)$ выше точки Кюри, необходимо принять во внимание или ближний порядок как параметр, не зависящий от дальнего порядка (см. начало

этого параграфа), или же тепловые флуктуации функции порядка ξ. Последняя процедура в принципе эквивалентна предыдущей; она имеет, однако, важное преимущество, заключающееся в возможности использования точного выражения для свободной энергии как функции ξ вблизи точки Кюри. Если коэффициент $C_0 > 0$, то выше точки Кюри возрастание свободной энергии в малом объеме v, обусловленное отклонением ξ от нулевого значения, может быть аппроксимировано выражением $\Delta F = \frac{1}{2} v C_0 \xi^4$. Поскольку вероятность того, что это отклонение заключено в интервале ξ, $\xi + d\xi$, пропорциональна $e^{-\frac{\Delta F}{kT}} d\xi$, среднее значение ΔF

$$\overline{\Delta F} = \frac{\int e^{-\frac{\Delta F}{kT}} \Delta F d\xi}{\int e^{-\frac{\Delta F}{kT}} d\xi}$$

оказывается равным

$$\overline{\Delta F} = -\frac{vC_0}{2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln z(\alpha),$$

где

$$z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha\xi^4} d\xi = \frac{1}{\alpha^{1/4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^4} du = \text{const}\, \alpha^{-1/4}$$

и

$$\alpha = \frac{vC_0}{2kT},$$

так что

$$\overline{\Delta F} = \frac{vC_0}{8\alpha} = \frac{kT}{4}.$$

Соответствующее значение энтропии элемента объема v, $\Delta S = -\frac{\partial}{\partial T} \overline{\Delta F} = -\frac{k}{4}$, оказывается не зависящим от T, откуда следует, что принятая аппроксимация недостаточна для интерпретации «хвоста» (C, T)-кривой. В целях получения неисчезающего значения ΔC при температурах выше T_0 необходимо принять во внимание как коэффициент B, так и зависящую от температуры часть коэффициента C. В соответствии с теорией Л. Д. Ландау в этом случае необходимо также ввести в рассмотрение дополнительную свободную энергию $\frac{1}{2}\gamma(\nabla\xi)^2$ (отнесенную к единице объема), которая обусловлена изменением ξ при переходе от одной точки кристалла к другой.[12]

---

[12] В целях оценки этого члена в выражении для свободной энергии необходимо разложить ξ в ряд Фурье: $\xi = \sum A_n e^{i\alpha_n z}$, что дает $\nabla\xi = \sum \alpha_n A_n e^{i\alpha_n z}$ и соответственно

Мы не будем вдаваться в более детальное исследование этого вопроса. Следует только отметить, что если в разложении F в ряд по степеням ξ коэффициенты всех членов разложения вплоть до n-го обращаются в нуль для $T=T_0$, то мы получим вместо выражений (15) и (15а)

$$\eta \sim (T_0 - T)^{\frac{1}{n}} \text{ и } \Delta C \sim (T_0 - T)^{-\frac{n-2}{n-1}},$$

т. е. еще более резкое возрастание C вблизи T_0, стремящееся в пределе, при $n=\infty$, быть обратно пропорциональным разности $T-T_0$.

Если принять, что выражение (12) выполняется точно для всех значений η, превышающих $\eta=1$, то может оказаться, что выше определенной температуры T^* производная свободной энергии по η нигде не обращается в нуль. Отсюда вытекает требование $D \geqslant \frac{C^2}{4B}$.

При таких условиях степень порядка η (или $\sqrt{\eta}=\xi$) уменьшается с повышением температуры не до нуля, а до некоторого конечного значения η^*, достигаемого при $T=T^*$, т. е. $D=D^*=\frac{C^{*2}}{4B^*}$, и равного, согласно (14),

$$\eta^* = -\frac{C^*}{2D^*}.$$

Наиболее простое предположение относительно коэффициентов C и D, удовлетворяющее предыдущим требованиям, а также условию $\eta=1$ при $T=0$, сводится к тому, что $D=-C>0$ и $B=+B_0T>0$.

Выражение (12) для свободной энергии сводится при этом к

$$F = A + B_0 T\eta - \frac{1}{2} D\eta^2 + \frac{1}{3} D\eta^3, \tag{16}$$

и уравнение $\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0$ — к

$$\eta(1-\eta) = \frac{B_0 T}{D}. \tag{16a}$$

Минимальное значение η оказывается при этом равным $\frac{1}{2}$. Необходимо, впрочем, заметить, что рассматриваемое уравнение имеет два корня, из которых один, η_1, заключен между 1 и $\frac{1}{2}$, а другой, $\eta_2 = 1 - \eta_1$, — между

$\int \frac{1}{2}\gamma(\nabla\xi)^2\,dV = \frac{1}{4}\gamma\sum \alpha_n^2 (A_n)^2$. Если ΔF полагается квадратичным относительно ξ, оно легко может быть рассчитано; поскольку $\int \xi^2 dV = \frac{1}{2}\sum (A_n)^2$ (интегрирование производится по всему объему тела), мы имеем $\overline{\Delta F} = \int \frac{1}{2} B_1 \xi^2 dV + \int \frac{1}{2}\gamma(\nabla\xi)^2\,dV = \frac{1}{4}\sum (A_n)^2 (B_1 + \gamma\alpha_n^2)$, откуда $\overline{(A_n)^2} = \frac{kT}{B_1+\gamma\alpha_n^2}$.

0 и $\frac{1}{2}$. Так как $\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = -C(1-2\eta)$, то при $C > 0$ лишь первый из этих корней соответствует условию устойчивого равновесия (т. е. минимуму F), тогда как второй соответствует максимуму F. Зависимость η от T представлена графически на рис. 10 и имеет вид параболы с вершиной в точке $T = T^*$, $\eta = \frac{1}{2}$, причем верхняя ветвь относится к состояниям устойчивого равновесия, а нижняя — неустойчивого.

В рассматриваемом случае переход от частично упорядоченного состояния $\left(\text{т. е. такого, для которого } 1 \geqslant \eta \geqslant \frac{1}{2}\right)$ в беспорядочное $(\eta = 0)$ должен происходить скачкообразно и сопровождаться не аномалией теплоемкости (в виде пика или λ-точки), а поглощением скрытой теплоты (подобно плавлению и другим переходам «первого рода»). Другими словами, состояния $\eta > \frac{1}{2}$ и $\eta = 0$ должны вести себя как две разные фазы (например, кристаллическая и жидкая) одного и того же вещества. Подобные две фазы могут находиться в термодинамическом равновесии друг с другом лишь в случае, если их удельные свободные энергии равны, т. е. если

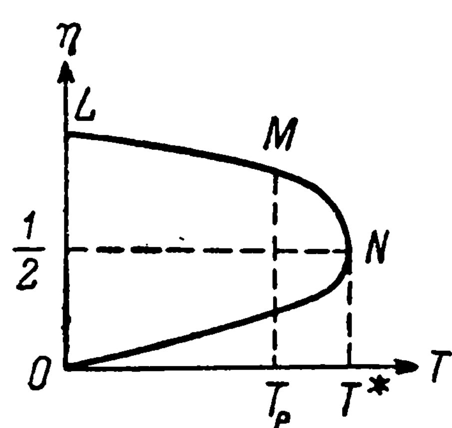


Рис. 10.

$$F_1 = F(T, \bar{\eta}) = F_2(T),$$

где $F(T, \bar{\eta})$ — значение функции (16) при подстановке в нее равновесного значения $\bar{\eta} = \bar{\eta}(T)$, определяемого уравнением (16а), а $F_2(T)$ обозначает свободную энергию фазы, лишенной порядка. Температура $T = T_e$, определяемая этим равенством, представляет собой температуру перехода из одной фазы в другую в обычной термодинамической трактовке подобного перехода (как последовательного ряда состояний равновесия). Эта температура никоим образом не совпадает с температурой T^* обрыва η, но в с е г д а н и ж е е е (рис. 10). Таким образом, предельная степень порядка η_e, совместимая с условием термодинамической устойчивости соответствующей фазы, оказывается меньше обрывного значения $\eta^* = \frac{1}{2}$. На рис. 10 она обозначена точкой M. Дальнейшее повышение температуры (без нарушения термодинамического равновесия) может происходить лишь после того, как порядок будет полностью ликвидирован, что связано с повышением энтропии на величину $S_2 - S_1 = \frac{Q}{T_e}$, где Q — скрытая теплота рассматриваемого перехода.

Следует заметить, что переход из упорядоченного состояния в беспорядочное может происходить в принципе и при температуре более высокой, чем T_e (но, конечно, не превосходящей T^*), т. е. упорядоченная фаза может быть «перегрета», подобно тому как это имеет место при перегреве жидкости выше температуры кипения. Однако состояния со степенью

порядка, превышающей η_e, являясь термодинамически неустойчивыми, могут существовать лишь в течение ограниченного времени. Точно так же беспорядочная фаза может быть «переохлаждена» ниже температуры T_e, что также соответствует ее термодинамически неустойчивому состоянию. В обоих случаях система рано или поздно должна перескочить из неустойчивого состояния в состояние, соответствующее равновесию между обеими фазами, с одновременным охлаждением или нагреванием до температуры T_e за счет поглощения или выделения скрытой теплоты разупорядочения $Q = T_e\,(S_2 - S_1)$.

Зная свободную энергию F как функцию температуры, можно вычислить энтропию S по обычной формуле

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\eta=\bar{\eta}}, \tag{17}$$

считая при этом степень порядка η постоянной и равной ее равновесному значению $\eta = \bar{\eta}\,(T)$, которое определяется уравнением

$$\frac{\partial F}{\partial \eta} = 0.$$

Тот же результат получается в случае, если при вычислении производной F по T рассматривать параметр η как функцию T, определяемую предыдущим уравнением. В самом деле, беря полную производную от $F\,[T\bar{\eta}\,(T)]$ по T, имеем

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dT} = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{\eta=\bar{\eta}}.$$

Иначе обстоит дело при переходе от энтропии к ее производной по температуре, т. е. к теплоемкости $C = T\dfrac{dS}{dT}$. Если при дифференцировании S по T считать η постоянной величиной, хотя бы равной равновесному значению $\bar{\eta}\,(T)$, то мы получим не истинное значение теплоемкости $\bar{C}$, учитывающее изменение $\bar{\eta}$ с температурой, а то значение C_η, которое соответствовало бы неизменному значению η и которое можно было бы рассматривать как «нормальное» значение, не связанное с уменьшением η при нагревании.

Разность

$$\Delta C = \bar{C} - C_{\bar{\eta}} = T\left[\left(\frac{dS}{dT}\right)_{\eta=\bar{\eta}} - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\eta=\bar{\eta}}\right] = T\left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dT} \tag{17a}$$

можно, таким образом, определить как «дополнительную» теплоемкость, обусловленную изменением степени порядка с температурой и проявляющуюся в аномальном ходе теплоемкости $\bar{C}$ (в то время как температурная зависимость $C_{\bar{\eta}}$ никакой аномалии, вообще говоря, не обнаруживает).

Составляя полную производную по температуре от $\frac{\partial F}{\partial \eta}$ при $\eta = \bar{\eta}(T)$, имеем

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dT} = 0$$

или, так как

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}},$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\eta}{dT}.$$

Подставляя это выражение в (17a), получаем

$$\Delta C = T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \left(\frac{d\bar{\eta}}{dT}\right)^2. \quad (17b)$$

Так как при $\eta = \bar{\eta}$ свободная энергия F имеет минимум, вторая производная ее по η (при $\eta = \bar{\eta}$) должна иметь положительное значение; отсюда следует, что добавочная теплоемкость ΔC представляет собой существенно положительную величину и притом тем бóльшую, чем быстрее происходит спадание $\bar{\eta}$ с повышением T, чего, конечно, и следовало ожидать.

Подставляя в (17b) выражение $F = A + B\eta + \frac{1}{2} C\eta^2$, где $B = B_1(T - T_0)$ и $C > 0$, соответствующее существованию обычной точки Кюри и близости T к температуре Кюри T_0, получаем, согласно (13),

$$\Delta C \approx T_0 C \frac{B_1^2}{C^2} = T_0 \frac{B_1}{C},$$

что при значениях (12a) для B_1 и C, вытекающих из теории Брэгга—Вилламса, приводит нас к уже найденному ранее выражению (6a) для скачка теплоемкости в точке Кюри (т. е. при переходе от $T < T_0$ к $T > T_0$).

Пользуясь выражением (16) для свободной энергии и уравнением (16a), получаем аналогичным образом

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = -C(1 - 2\bar{\eta}) \text{ и } (1 - 2\bar{\eta}) \frac{d\bar{\eta}}{dT} = \frac{B_0}{C},$$

откуда следует

$$\Delta C = \frac{T}{(2\bar{\eta} - 1)} \frac{B_0^2}{C} = \frac{1}{4} B_0 \frac{T}{T^*} \frac{1}{(2\bar{\eta} - 1)}.$$

Отсюда видно, что при приближении T к T^* ΔC стремится к бесконечности. Полагая в (16a) $\eta = \frac{1}{2} + \mu$, имеем $\frac{1}{4} - \mu^2 = \frac{T}{4T^*}$, т. е. $\mu = \frac{1}{2}\sqrt{T^* - T}$ или $2\bar{\eta} - 1 = \sqrt{T^* - T}$, и, следовательно,

$$\Delta C = \frac{1}{4} B_0 \frac{T}{T^*} \frac{1}{\sqrt{T^* - T}}.$$

Таким образом, возрастание ΔC при приближении к точке обрыва степени порядка $T=T^*$ происходит по тому же закону, что и при приближении к точке Кюри $T=T_0$ в рассмотренном ранее случае.

Как уже было указано выше, температура T^* оказывается фактически недостижимой, так как переход в фазу, лишенную порядка, совершается при температуре $T_e < T^*$. Однако аномальное возрастание теплоемкости при приближении T_e к T^*, хотя и не до бесконечности, но до некоторого конечного значения, все же должно иметь место. Мы увидим ниже, что подобное явление наблюдается вблизи точки плавления кристаллических тел (так называемое «предплавление») и, вообще говоря, при всех переходах первого рода.

§ 4. Общая термодинамическая теория явлений, связанных с изменением степени порядка

Мы ограничивались до сих пор исследованием зависимости степени порядка или свободной энергии от температуры, совершенно не учитывая другого параметра, существенного для характеристики состояния всякого материального тела, а именно его удельного объема V или внешнего давления p, которому оно подвергается.

В действительности удельный объем должен оказывать на степень порядка такое же существенное влияние, как и температура. В самом деле, при возрастании междуатомных расстояний энергия разупорядочения, т. е. пересадки атомов разного сорта со своих мест на чужие, W должна, вообще говоря, уменьшаться (так же как это имеет место по отношению к энергии диссоциации или дыркообразования). В пределах не очень больших изменений объема энергию W можно считать линейной функцией последнего, т. е. положить $W=W_0-\beta(V-V_0)$, где V_0 — объем при $T=0$ и $p=0$, а β — некоторый положительный коэффициент [ср. (40), гл. I]. При таких условиях температура Кюри должна убывать по линейному закону с возрастанием объема или, следовательно, возрастать по такому же закону с повышением давления (последний результат получается из предыдущего, если воспользоваться формулой $V-V_0=-\frac{1}{K}p$).

Не давая явного выражения энергии W через V или через коэффициенты A, B, C и так далее (в разложении свободной энергии F по степеням η) как функции объема (и температуры), можно вывести термодинамическим путем ряд интересных соотношений, характеризующих аномальное поведение вблизи точки Кюри не только теплоемкости кристалла, но и других его свойств, связанных с объемом или давлением, как например коэффициента расширения при постоянном давлении $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$ или темпе-

ратурного коэффициента давления при постоянном объеме $\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{dp}{dT}\right)_V$, или, наконец, модуля сжимаемости при постоянной температуре

$$K=-V\left(\frac{dp}{dV}\right)_T.$$

Знаки полных производных введены здесь для указания на то, что при выполнении дифференцирования учитывается зависимость рассматриваемой функции от равновесной степени порядка $\bar{\eta}\,(T,\ V)$ или $\bar{\eta}\,(T,\ p)$, определяемой из условия $\left(\frac{\partial F}{\partial\eta}\right)_{V,\,T}=0$ или $\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}\right)_{p,\,T}=0$ (где $\Phi=F+pV$ — термодинамический потенциал).

Так же как и в случае теплоемкости, представляется интересным сопоставить указанные полные, или равновесные, значения величин $\bar{\alpha}$ и $\bar{K}$ с теми значениями $\alpha_{\bar{\eta}}$, $K_{\bar{\eta}}$, которые соответствуют изменению температуры или объема при неизменной степени порядка $\eta=\bar{\eta}$, отвечающей рассматриваемым значениям T и V (или p). Разности $\bar{\alpha}-\alpha_{\bar{\eta}}=\Delta\alpha$ и $\bar{K}-K_{\bar{\eta}}=\Delta K$ можно трактовать как дополнительные значения этих величин, обусловленные изменением степени порядка с повышением температуры или увеличением объема.

Считая свободную энергию F известной функцией η, T и V, мы можем определить давление с помощью общей формулы

$$p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\,\eta},$$

которая при $\eta=\bar{\eta}$ дает то же равновесное значение $p=\bar{p}$, что и формула

$$p=-\left[\frac{d}{dV}F(V,\ T,\ \eta)\right]_T=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\,\eta=\bar{\eta}}-\left(\frac{\partial F}{\partial\eta}\right)_{V,\,T,\,\eta=\bar{\eta}}\left(\frac{\partial\eta}{\partial V}\right)_T$$

в силу условия минимума F, т. е. $\frac{\partial F}{\partial\eta}=0$, определяющего равновесную степень порядка η как функцию температуры и объема.

Подобное равенство не имеет, однако, места в отношении производных p по V или T, а именно

$$\left(\frac{d\bar{p}}{dT}\right)_V=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\,\bar{\eta}}+\left(\frac{\partial p}{\partial\eta}\right)_{V,\,T,\,\eta=\bar{\eta}}\left(\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial T}\right)_V.$$

Далее, поступая так же, как при дифференцировании выражения (17а), получаем

$$\left(\frac{d\bar{p}}{d\eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}}=-\left(\frac{\partial^2F}{\partial\eta\partial V}\right)_{\eta=\bar{\eta}}=\left(\frac{\partial^2F}{\partial\eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}}\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial V}$$

и, следовательно [ср. вывод формулы (17а)]:

$$\Delta\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial^2F}{\partial\eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}}\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial V}\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial T}. \qquad (18)$$

Так как $\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V} < 0$ и $\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T} < 0$, а $\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} > 0$, это выражение должно представлять собой существенно положительную величину с температурным ходом, до некоторой степени аналогичным температурному ходу теплоемкости.

Аналогичным образом получаем

$$\left(\frac{d\bar{p}}{dV}\right)_T - \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = \left(\frac{\partial p}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V}\right)^2,$$

т. е.

$$\Delta K = -V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial V}\right)_T^2. \tag{18a}$$

Для вычисления коэффициента теплового расширения удобнее перейти от свободной энергии к термодинамическому потенциалу $\Phi(T, p, \eta)$. Мы имеем при этом для определения равновесной степени порядка как функции температуры и давления условие $\Phi = \min$, т. е. $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} = 0$, и далее

$$V = \left(\frac{d\Phi}{dp}\right)_T = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{T,\, \eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial p} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_{T,\, \eta=\bar{\eta}}.$$

Дифференцируя это выражение по T при $p=\text{const}$, получаем, так же как и выше:

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\, \eta=\bar{\eta}} + \left(\frac{\partial V}{\partial \eta}\right)_{p,\, T,\, \eta=\bar{\eta}} \left(\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T}\right);$$

далее,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} = -\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial p}$$

и, следовательно,

$$\Delta \alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial p} \frac{\partial \bar{\eta}}{\partial T}. \tag{18b}$$

Формула (18а) показывает, что модуль сжимаемости должен обнаруживать аномальное уменьшение (т. е. коэффициент сжимаемости — аномальное увеличение), резко возрастающее при приближении к точке Кюри; так как $\frac{\partial \bar{\eta}}{\partial p} > 0$, из формулы (18b) следует, что коэффициент расширения при приближении к точке Кюри должен аномально увеличиваться, примерно так же, как и теплоемкость.

Эти термодинамические выводы находятся в полном согласии с экспериментальными фактами, как видно, например, из рис. 11 и 12, иллюстрирующих зависимость от T обратного значения модуля Юнга и коэффициента теплового расширения α для монокристаллов β-латуни (CuZn) согласно

опытам Райнгарта,[13] а также из параллелизма между ходом теплоемкости и ходом коэффициента α вблизи точки Кюри (вытекающего из пропорциональности их соответственно квадрату и первой степени $\left.-\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial T}\right)$. Этот параллелизм дал даже повод некоторым авторам усмотреть в аномалии теплового расширения п р и ч и н у аномалии теплоемкости в обычных условиях ее измерения, т. е. при постоянном давлении.[14] Заметим, что формула (17b) относится не к этой теплоемкости C_p, а к теплоемкости C_V при

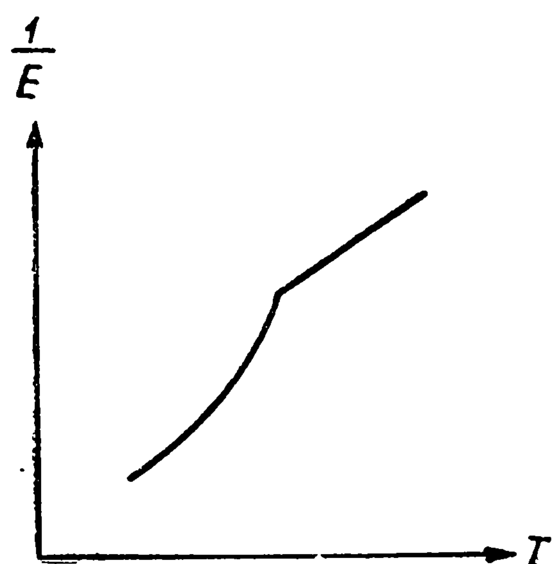


Рис. 11.

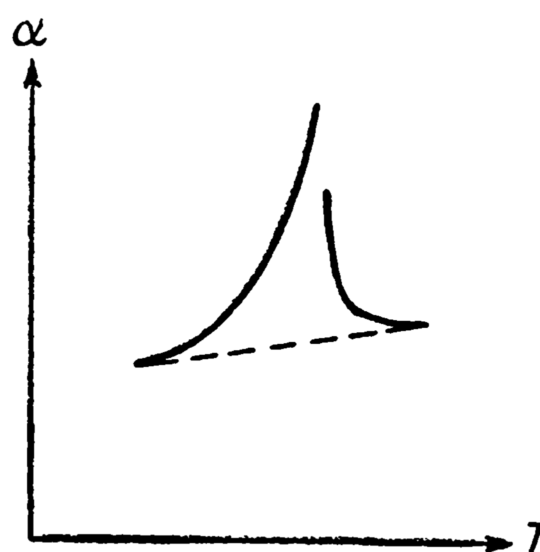


Рис. 12.

постоянном объеме. Соответствующая формула для C_p получается из (17) заменой F на Φ и может быть записана в виде

$$\Delta C_p = T\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial\eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}}\left(\frac{\partial\bar{\eta}}{\partial T}\right)_p^2.$$

В случае, когда при переходе через точку Кюри теплоемкость претерпевает конечный скачок, как требует теория Брэгга—Виллиамса, и остальные величины — α, β, K также должны испытывать конечные скачки. При таких условиях зависимость температуры Кюри от давления может быть определена по формуле Эренфеста, относящейся ко всем переходам этого типа, т. е. к переходам второго рода. Эта формула получается из условия непрерывности энтропии $S_1=S_2$ в точке перехода. Беря дифференциалы от обеих частей этого уравнения, получаем

$$dS_1=\left(\frac{dS_1}{dp}\right)_T dp+\left(\frac{dS_1}{dT}\right)_p dT=\left(\frac{dS_2}{dp}\right)_T dp+\left(\frac{dS_2}{dT}\right)_p dT,$$

откуда, в связи с $\left(\frac{dS}{dT}\right)_p=\frac{C_p}{T}$ и $\left(\frac{dS}{dp}\right)_T=-\left(\frac{dV}{dT}\right)_p=-V\alpha$, следует

$$\frac{dT_0}{dp}=\frac{T_0\left(\frac{dV_0}{dT}-\frac{dV_1}{dT}\right)}{C_{p_2}-C_{p_1}}=T_0V\frac{\alpha_2-\alpha_1}{C_{p_2}-C_{p_1}}. \quad (19)$$

---

[13] J. S. R i n e h a r d t, Phys. Rev., 58, 365, 1940.

[14] См., например: R. E i s e n s c h i t z, Proc. Roy. Soc., A, 168, 546, 1938. Если препятствовать расширению кристалла при нагревании путем постепенного повышения давления, то аномальная теплоемкость оказывается выраженной менее резко.

Если же при приближении к точке Кюри теплоемкость и коэффициент расширения растут практически до бесконечности, рассматриваемый переход представляется более естественным и целесообразным трактовать как переход первого рода, совершающийся, однако, не при вполне определенной температуре T, а в некотором (иногда очень узком) температурном интервале, как уже было отмечено в § 1.

Зависимость температуры перехода T_0, соответствующей пиковым значениям C, α и других величин этого типа (вторые производные термодинамического потенциала по T и p), от давления можно определять по формуле Клаузиуса—Клапейрона, выражающей условие непрерывности термодинамического потенциала

$$\frac{dT_0}{dp}=\frac{T_0\,(V_2-V_1)}{Q_{1,2}}, \tag{19a}$$

где

$$V_2-V_1=\int V_0\Delta\alpha dT \text{ и } Q_{1,2}=T_0(S_2-S_1)=\int \Delta C dT, \tag{19b}$$

причем (V_2-V_1) — дополнительное изменение объема при переходе от упорядоченного состояния ($\xi=1$) в беспорядочное ($\xi=0$), а $Q_{1,2}$ — дополнительное количество тепла, требующееся для этого перехода.

Переходы как первого, так и второго рода могут совершаться не только при постоянном давлении, чему соответствует указанная выше зависимость температуры от давления, но и при постоянном объеме. В этом случае формула Эренфеста (19) заменяется следующей: [15]

$$\frac{dT_0}{dV}=\frac{T_0\left[\left(\frac{dp_1}{dT}\right)_V-\left(\frac{dp_2}{dT}\right)_V\right]}{C_{V_2}-C_{V_1}}, \tag{20}$$

а формула Клаузиуса—Клапейрона — уравнением

$$\frac{dT_0}{dV}=-\frac{T_0\,(p_2-p_1)}{Q_{1,2}}, \tag{20a}$$

вытекающим из непрерывности свободной энергии. Это уравнение на практике не применяется потому, что различие между давлениями обеих фаз несовместимо с механическим равновесием их по отношению друг к другу.

Заметим в заключение, что переходы как первого, так и второго рода могут быть вызваны не только изменением температуры при постоянном давлении или объеме, но в принципе с таким же успехом изменением

[15] Р. Эйзенщиц (R. Eisenschitz, loc. cit.), рассматривая процесс разупорядочения в β-латуни, пытается доказать, что при постоянном объеме это, а равным образом и всякое другое превращение должно было бы протекать непрерывно не только по отношению к энтропии и объему, но и по отношению к их производным, т. е. величинам C, α, B, K.

давления или объема при постоянной температуре. Так, например, подвергая сплав типа AB всестороннему растяжению, мы при постепенном возрастании последнего должны были бы в конце концов добиться полного исчезновения равновесной степени порядка ξ при любой температуре T [что можно было бы рассматривать как результат снижения температуры Кюри T_0 согласно формуле (19а) или (20а) до рассматриваемого значения T].

Фактическое осуществление фазовых превращений таким путем наталкивается обычно на одно существенное экспериментальное затруднение, связанное с получением отрицательных давлений, которые необходимы для всестороннего растяжения тела.[16]

Однако принципиальная возможность вызвать плавление кристалла (переход первого рода) или же переход бинарного металлического сплава из частично упорядоченного состояния в беспорядочное путем увеличения объема, т. е. путем всестороннего растяжения при постоянной температуре, представляет большой теоретический интерес.

Нетрудно видеть, что при приближении объема к предельному значению $V=V_0$, соответствующему при заданной температуре T обращению степени порядка η в нуль (т. е., другими словами, снижению температуры Кюри до T), спадание η с V должно происходить все быстрее и быстрее, совершенно подобно тому как это имеет место при приближении к точке Кюри путем нагревания при постоянном объеме.

Так, например, полагая $W=W_0-\beta(V-V_0)$ и пользуясь уравнением $\xi=\operatorname{th}\frac{W}{2kT}\xi$, вытекающим из теории Брэгга—Виллиамса, мы видим, что при приближении объема V к критическому значению V_c, для которого $\frac{W}{2kT}=1$, это уравнение принимает вид

$$\xi^2=3\,\frac{V_c-V}{V_c}$$

[ср. вывод формулы (6)]; это соответствует $\frac{d\xi}{dV}=-\infty$ при $\xi=0$. Так как, однако, производная $\frac{d\eta}{dV}$, где $\eta=\xi^2$, остается конечной при приближении к точке $V=V_c$, модуль сжимаемости K уменьшается при этом на конечную величину по сравнению с «нормальным» значением, соответствующим $\eta=0$; при прохождении через точку $V=V_c$ он подскакивает до нормального значения (рис. 13). При иной зависимости η от температуры и объема уменьшение K при приближении V к V_c (так же как увеличение теплоемкости при приближении T к T_0) может быть выражено гораздо более резким образом и может даже приводить к отрицательным значениям K,

[16] Это затруднение может быть устранено, если вести опыт при очень высоких температурах, предварительно сжав исследуемое тело до такой степени, чтобы температура превращения лежала выше той, которая применяется на опыте, и затем увеличивать объем путем постепенного уменьшения давления.

соответствующим **неустойчивым** состояниям, для которых $\left(\frac{dp}{dV}\right)_T > 0$. Предположим, например, что зависимость свободной энергии F от степени порядка $\eta = \xi^2$ и температуры определяется по-прежнему формулами (12) и (12а) и что зависимость от объема сводится к понижению температуры Кюри с увеличением объема в соответствии с уравнением (20). Для простоты мы будем считать эту зависимость линейной, т. е. положим

$$T_c = T_0 - \gamma (V - V_0), \tag{21}$$

где T_0 — значение T_c при $V = V_0$. Эта формула, не будучи, вообще говоря, точной, всегда является достаточно хорошим приближением в не слишком широком интервале значений объема [в случае теории Брэгга—Вилламса она эквивалентна формуле $W = W_0 - \beta (V - V_0)$ и является в такой же мере точной, как и последняя]. Пользуясь формулой (15), которая остается в силе вблизи точки Кюри независимо от того, идет ли речь о температуре Кюри или об «объеме Кюри», и заменяя в ней T_0 через T_c, можем переписать ее в виде

$$\eta = \sqrt{\frac{\gamma B_1}{D_0}(V_c - V)},$$

где

$$V_c = V_0 + \frac{1}{\gamma}(T_0 - T) - \tag{21a}$$

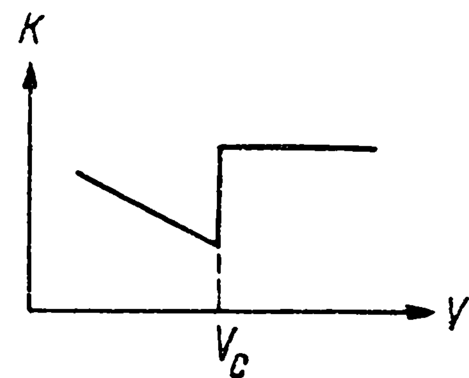


Рис. 13.

значение критического объема как функция температуры. Отсюда получаем

$$\frac{\partial \eta}{\partial V} = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\gamma B_1}{D_0}} \cdot \frac{1}{\sqrt{V_c - V}}.$$

С другой стороны, согласно формуле (14а), имеем при $V \approx V_c$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2} = 2\sqrt{\gamma D_0 B_1 (V_c - V)}.$$

Подставляя эти выражения в формулу (18а) и замечая, что модуль сжимаемости при $\eta = 0$ сохраняет практически постоянное, т. е. не зависящее от объема, значение K_0, видим, что равновесное значение модуля K изменяется по закону

$$K = K_0 - V\frac{(\gamma B_1)^{3/2}}{D_0^{1/2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{V_c - V}}. \tag{22}$$

При приближении V к V_c он не только принимает отрицательные значения, но даже стремится к отрицательной бесконечности, как показано на рис. 14. Соответствующая такому ходу K зависимость давления p

от объема может быть вычислена путем интегрирования предыдущего выражения или, еще проще, непосредственно по формуле $p=-\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\eta=\bar{\eta}}$, которая при малых значениях η сводится к

$$p=-\frac{\partial A}{\partial V}-\eta\frac{\partial B}{\partial V}$$

или, так как $B=B_1(T-T_0)=B_1\gamma(V-V_c)$, к

$$p=-\frac{\partial A}{\partial V}-B_1\gamma\eta.$$

Заменяя здесь $-\frac{\partial A}{\partial V}$ через $K_0\frac{V-V_c}{V_c}$ (обычное упругое давление, соответствующее $\eta=0$) и подставляя предыдущее значение для η, получаем

$$p-p_c=-K_0\frac{V-V_c}{V_c}-g\sqrt{V_c-V}, \tag{22a}$$

где для краткости положено $g=\frac{(B_1\gamma)^{3/2}}{D_0^{1/2}}$, а p_c обозначает давление при $V=V_c$, которое для простоты мы будем считать равным нулю. Формула

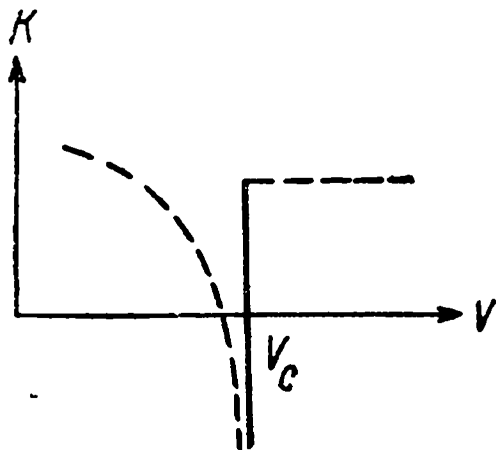


Рис. 14.

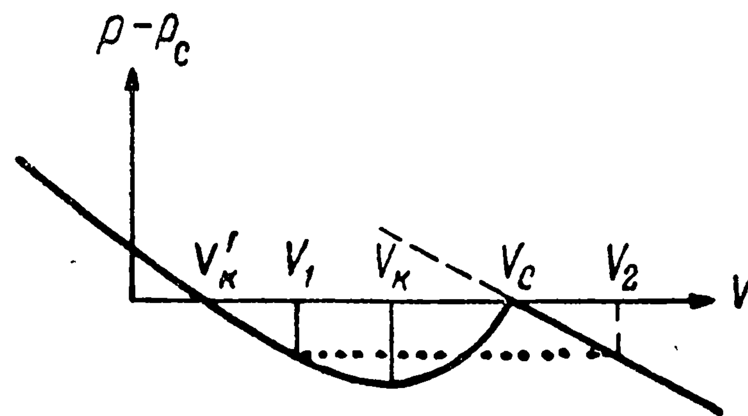


Рис. 15.

(22a) справедлива, конечно, лишь при $V<V_c$; при $V>V_c$ второй член ее отпадает. Выражаемая ею зависимость давления от объема изображена кривой на рис. 15 (пунктирная линия представляет собой продолжение прямой, изображающей зависимость давления от объема при $V>V_c$). Вблизи точки Кюри со стороны $V<V_c$ давление ведет себя, следовательно, аномальным образом, убывая с уменьшением объема до некоторого (отрицательного) минимума

$$p_k=-\frac{V_c}{4K_0}g^2$$

при объеме

$$V_k=V_c\left(1-\frac{V_c}{4K_0^2}g^2\right)$$

и переходя к положительным значениям при объеме

$$V'_k = V_c\left(1 - \frac{V_c}{K_0^2} g^2\right).$$

Кривая рис. 15 представляет собой одну из изотерм $p(V)$, соответствующую температуре T, при которой объем в точке Кюри равен V_c. Пользуясь формулой (21а), нетрудно вычертить семейство изотерм, соответствующих различным температурам. Они получаются простым перемещением кривой рис. 15 вдоль прямой, изображающей нормальное давление, вверх — при повышении температуры и вниз — при ее понижении.

Так как интервал объемов, внутри которых $\frac{dp}{dV} > 0$ (т. е. $K < 0$), соответствует механически неустойчивым состояниям, возрастание объема при приложении постепенно увеличивающегося отрицательного давления (или же постепенном уменьшении положительного давления) в интервале $V_k - V_c$ должно происходить скачкообразно. Более того, с термодинамической точки зрения неустойчивыми являются не только состояния, заключенные внутри этого интервала, но и отчасти лежащие за его пределами. Дело обстоит здесь совершенно таким же образом, как в ван-дер-ваальсовской теории перехода из газообразного состояния в жидкое или обратно. В самом деле, изотерма рис. 15 в существенных чертах сходна с изотермами Ван-дер-Ваальса. В обоих случаях фактический переход из одного состояния в другое (из жидкого в газообразное или, в рассматриваемом нами случае, из частично упорядоченного в беспорядочное с $\eta = 0$) должен происходить прерывным образом, не по теоретической изотерме, но по горизонтальной прямой, отсекающей от нее сверху и снизу равные площади (на рис. 15 эта прямая изображена точками). Последнее условие вытекает из того соображения, что в обоих случаях при изменении объема от начального значения $V = V_1$ (или в упорядоченной фазе $\eta = \eta_1 > 0$) до конечного значения $V = V_2$ свободная энергия должна изменяться на одну и ту же величину $F_2 - F_1 = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = p_{1,2}(V_1 - V_2)$. Здесь $p_{1,2}$ обозначает давление p, которое соответствует равновесию между обеими фазами при заданной температуре T. Соотношение между $p_{1,2}$ и T определяется при этом уравнением Клаузиуса—Клапейрона (19а), непосредственно вытекающим из непрерывности термодинамического потенциала $\Phi_1 = F_1 + p_{1,2}V_1 = F_2 + p_{1,2}V_2 = \Phi_2$ при рассматриваемом превращении.

Приведенный анализ показывает, что в то время как переход из упорядоченной фазы в беспорядочную при повышении температуры и постоянном давлении или объеме происходит непрерывным образом, с постепенным, хотя и лавинообразно ускоряющимся уменьшением степени порядка η до нуля в точке Кюри T_c и выше нее, тот же самый переход,

совершаясь в изотермических условиях при увеличении объема (или уменьшении давления), может иметь более или менее резко выраженный разрывный характер, т. е. представлять собой переход первого рода, подобно плавлению кристалла или кипению жидкости.

Напомним в связи с этим, что при несколько иных предположениях о зависимости свободной энергии от температуры, например тех, которые резюмируются формулой (16), переход от порядка (частичного) к беспорядку совершается разрывным образом и при изобарическом или изопикническом повышении температуры. Само собой разумеется, что в этом случае изотермический переход при увеличении объема также имеет разрывный характер.

§ 5. Ориентационный порядок в дипольных кристаллах [17]

Мы остановились так подробно на рассмотрении вопроса об «альтернационном порядке», т. е. порядке в чередовании атомов разного сорта в интерметаллических сплавах, не столько из-за того интереса, который этот вопрос представляет сам по себе, сколько потому, что относящиеся к нему результаты могут быть приложены, с незначительными изменениями, к ряду других вопросов, связанных с наличием в материальных телах структурного порядка или беспорядка различных иных типов.

Одним из важнейших видов этого порядка в химически однородных телах, образованных двухатомными или более сложными молекулами, является порядок в о р и е н т а ц и и молекул при правильном расположении их центров тяжести по узлам некоторой кристаллической решетки.

Простейший пример ориентационного порядка мы встречаем в случае галоидоводородных соединений HF, HCl, HBr, HJ, которые образуют кристаллические решетки резко выраженного молекулярного типа (так как ионы H^+, т. е. протоны, не могут находиться в равновесии в узлах решетки подобно положительным ионам щелочных металлов в кристаллах NaCl и других солеобразных соединений).

Структура этих кристаллов пока в точности неизвестна (так как положение иона водорода не может быть обнаружено рентгенографическими методами; его не удалось обнаружить до сих пор и электронографически). Это обстоятельство не имеет, однако, для нас существенного значения. Для нас важен лишь тот факт, что при низких температурах молекулы, например хлористого водорода (H^+Cl^-), не только правильно расположены, но и п р а в и л ь н о о р и е н т и р о в а н ы по нескольким направлениям, правильно чередующимся при переходе от одного узла решетки к соседним. Так, например, следуя (вероятно, неправильной) схеме Борна и Корнфельда, мы можем себе представить, что центры тяжести молекул H^+Cl^- образуют простую кубическую решетку и что оси молекул ориентированы по четырем диагоналям кубических ячеек этой

[17] Ср.: J. F r e n k e l, Acta Physicochimica URSS, 3, 23, 1935.

решетки, т. е. так, что оси молекул, расположенных на одной и той же диагонали куба, направлены в одну и ту же сторону — внутрь куба для одной вершины и наружу для трех соседних. При этом под «осью» молекулы подразумевается прямая, проведенная от отрицательного иона к положительному, т. е. в направлении электрического момента молекулы, который мы обозначим через **p**.

Указанное выше расположение молекул и распределение их ориентаций если и не соответствует действительности, то во всяком случае удовлетворяет условию ориентационного равновесия в том смысле, что направление оси каждой молекулы, т. е. ее момента **p**, совпадает с направлением электрического поля $\mathbf{E}_0$, создаваемого в ее центре тяжести всеми остальными молекулами.

Такое положение вещей может, конечно, иметь место только при абсолютном нуле температуры, да и то лишь в случае, если отвлечься от требований квантовой механики, согласно которым даже в этих условиях молекулы должны совершать (помимо колебательного движения центров тяжести) вращательные качания около своих равновесных ориентаций с энергией, равной половине соответствующего кванта $h\nu_0$. Заметим, что частота колебаний ν_0 определяется приближенной формулой

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{pE_0}{J}}, \tag{23}$$

где J — момент инерции молекулы. Эта формула получается в предположении, что ось молекулы отклоняется от соответствующего равновесного направления на малый угол θ.

При достаточно высоких температурах, удовлетворяющих условию $kT \gg h\nu_0$, энергия этих колебаний приобретает значение, несравненно большее $\frac{h\nu_0}{2}$ и равное в среднем kT на одну степень свободы, согласно классической теории (молекула рассматриваемого типа имеет две ориентационные степени свободы, соответствующие вращательным качаниям около двух осей, перпендикулярных к оси молекулы и друг к другу).

Учитывая то обстоятельство, что отклонение оси молекулы на угол θ от равновесной ориентации связано с возрастанием потенциальной энергии на $pE_0(1-\cos\theta) \approx \frac{1}{2}pE_0\theta^2$ и что среднее значение потенциальной энергии при гармонических колебаниях равно среднему значению кинетической энергии, и принимая во внимание наличие энергии двух степеней свободы вращательного движения, мы получаем для среднего значения θ^2 выражение

$$\overline{\theta^2} = \frac{kT}{pE_0}. \tag{24}$$

Для приложимости предыдущего приближения угол, определяемый равенством $\sqrt{\overline{\theta^2}} = \sqrt{\frac{kT}{pE_0}}$, должен быть мал. Это условие можно считать

практически выполняемым вплоть до самых высоких температур, достижимых на практике. В самом деле, E_0 имеет порядок $\frac{p}{a^3}$, где a — расстояние между соседними молекулами (т. е. постоянная решетки). Полагая $p \approx 10^{-18}$ и $a \approx 10^{-8}$, получаем $pE_0 = \frac{10^{-36}}{10^{-24}} = 10^{-12}$ эрг, между тем как тепловая энергия kT при комнатной температуре составляет всего лишь $3 \cdot 10^{-14}$ эрга, т. е. примерно в сто раз меньше pE_0. Таким образом, при $T \approx 300^\circ$ K угол $\sqrt{\overline{\theta^2}}$ равен примерно $\frac{1}{10}$ рад.; мы видим, следовательно, что предположение о малости θ по сравнению, скажем, с $\frac{\pi}{2}$ оправдывается вплоть до температур порядка нескольких тысяч градусов, т. е. значительно превышающих температуру плавления.

Предыдущие соображения нуждаются, однако, в существенном коррективе. Мы предполагали до сих пор, что, несмотря на вращательные качания всех молекул, поле E, действующее на каждую из них со стороны остальных, сохраняет неизменное значение E_0. Это было бы верно лишь в том случае, если бы остальные молекулы не принимали участия в тепловом движении, а сохраняли бы равновесные ориентации.

Так как в действительности они совершают вращательные качания наравне с рассматриваемой молекулой, при вычислении среднего значения поля E, стремящегося вернуть молекулу к равновесной ориентации, мы должны исходить не из полных электрических моментов окружающих молекул, а из слагающих этих моментов по соответствующему (для каждой из них) равновесному направлению (так как слагающие, перпендикулярные к этим направлениям, дают поле, в среднем равное нулю). Учитывая тот факт, что все молекулы колеблются в одинаковых условиях, мы получим среднее значение «эффективного» ориентирующего поля E, умножив E_0 на среднее значение косинуса угла θ, т. е. положив

$$\bar{E} = E_0 \overline{\cos\theta}. \qquad (25)$$

Так как при повышении температуры $\overline{\cos\theta}$ уменьшается, возрастание среднего значения угла θ или его квадрата должно происходить быстрее, чем по формуле (24), обусловливаясь не только возрастанием средней энергии тепловых колебаний (качаний), но и сопутствующим этому возрастанию ослаблением ориентирующих сил. При достаточно низких температурах соответствующую поправку в формулу (24) можно внести, заменив в ней E_0 на $E_0 \overline{\cos\theta}$ и положив $\overline{\cos\theta} = 1 - \frac{1}{2}\overline{\theta^2}$. При таких условиях она принимает вид

$$\xi(1-\xi) = \frac{kT}{2pE_0} \qquad (26)$$

$\left(\text{где } \xi = 1 - \frac{1}{2}\overline{\theta^2}\right)$, аналогичный формуле (16а), причем $\xi = \overline{\cos\theta}$ играет роль степени дальнего порядка. Согласно этой формуле, ξ может уменьшаться

непрерывным образом лишь до значения $\frac{1}{2}$, соответствующего температуре $T^* = \frac{pE_0}{2k}$; выше этой температуры ξ скачкообразно обращается в нуль.

Впрочем, более точный расчет приводит к несколько иному результату. Считая эффективное (среднее) поле E, ориентирующее каждую молекулу, постоянным (во времени), мы можем вычислить среднее значение проекции ее момента p на равновесное направление с помощью известной формулы Ланжевена — Дебая:

$$p\,\overline{\cos\theta} = pL\left(\frac{p\bar{E}}{kT}\right),$$

где $L(a) = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a}$ — функция Ланжевена. Полагая здесь $\bar{E} = E_0\,\overline{\cos\theta} = E_0\xi$, приходим к следующему уравнению для ξ:

$$\xi = L(a_0\xi), \tag{27}$$

где

$$a_0 = \frac{pE_0}{kT}.$$

Это уравнение совершенно аналогично уравнению (5а), определяющему степень дальнего порядка в сплаве AB согласно теории Брэгга — Виллиамса. Функция Ланжевена $L(a)$ имеет вид, весьма сходный с функцией $\operatorname{th} a$; при возрастании a она монотонно увеличивается от нуля, асимптотически приближаясь к 1. Начальный наклон касательной к ней в точке $a = 0$ равен $\frac{1}{3}$. Это означает, что уравнение (26) имеет отличное от нуля решение лишь в случае, если $\frac{1}{3}a_0 > 1$. Таким образом, величина ξ при повышении температуры до значения

$$T_c = \frac{pE_0}{3k} \tag{27a}$$

уменьшается непрерывным образом от 1 до 0. Вблизи T_c, т. е. при малости ξ, функция $L(a_0\xi)$ может быть представлена приближенно в виде

$$L = \frac{a_0}{3}\xi\left(1 - \frac{1}{15}a_0^2\xi^2\right),$$

так что уравнение (27) сводится в этом случае к

$$\xi^2 \approx \frac{15}{a_0^2}\left(1 - \frac{3}{a_0}\right)$$

или, так как

$$\frac{a_0}{3}=\frac{T_c}{T},$$

$$\xi^2\approx\frac{5}{3}\,\frac{T_c-T}{T_c}. \qquad (27b)$$

Эта формула отличается от формулы (6) § 1 лишь заменой множителя 3 на $^5/_3$.

Мы видим, следовательно, что теория ориентационного порядка в кристаллической решетке, образованной дипольными молекулами, оказывается практически тождественной с теорией дальнего порядка в чередовании атомов A и B в сплаве AB по Брэггу—Виллиамсу. При этом роль степени дальнего порядка играет «степень ориентации» молекул, определяемая средним значением косинуса угла θ, образуемого их осями с соответствующими равновесными направлениями, а роль температуры Кюри играет температура T_c (27a), при которой и выше которой степень ориентации $\xi=\overline{\cos\theta}$ обращается в нуль.

Приведенный метод определения степени ориентации молекул как функции температуры страдает тем недостатком, что он основывается на больцмановском выражении для вероятности той или иной ориентации диполя во внешнем электрическом поле п о с т о я н н о й величины и направления, тогда как эффективное поле представляет собой лишь среднее значение некоторого быстро осциллирующего переменного поля.

Это обстоятельство можно учесть способом, аналогичным тому, который применяется в дебаевской или борн-кармановской теории трансляционных колебаний атомов твердого тела (кристалла). При этом необходимо — и в этом состоит существенный недостаток метода — ограничиваться случаем колебаний малой амплитуды, т. е. случаем низких температур, для того чтобы взаимную потенциальную энергию молекул можно было бы представить в виде квадратичной функции их углов наклона θ_1, $\theta_2,\ldots$ к соответствующим нормальным направлениям. Мы приходим, таким образом, к описанию вращательной части теплового движения посредством суперпозиции ряда «вращательно-колебательных» волн, которые совершенно аналогичны акустическим волнам теории Дебая или, точнее, оптическим волнам теории Борна—Кармана для ионной кристаллической решетки.

Для простоты мы рассмотрим лишь случай неограниченной одномерной дипольной решетки, т. е. бесконечной цепочки; при этом мы предположим, что нормальное направление всех диполей о д н о и т о ж е, а именно направление той линии x, на которой лежат их центры тяжести. Расстояние между центрами тяжести соседних диполей обозначим через a и будем считать, что колебания всех диполей происходят в одной и той же плоскости.

Потенциальная энергия двух соседних диполей как функция их углов наклона θ_1 и θ_2 (к оси x) выражается формулой

$$U_{1,2}=\frac{p^2}{a^3}(-2\cos\theta_1\cos\theta_2+\sin\theta_1\sin\theta_2).$$

При достаточно малых значениях θ_1 и θ_2 ее можно заменить квадратичным выражением

$$U_{1,2}=-\frac{2p^2}{a^3}+\frac{p^2}{a^3}(\theta_1^2+\theta_2^2+\theta_1\theta_2).$$

Колебания всех диполей при учете сил, которые каждый диполь испытывает со стороны своих обоих соседей, определяются, следовательно, системой линейных уравнений

$$J\frac{d^2\theta_n}{dt^2}=-\frac{\partial U_{n,\,n+1}}{\partial\theta_n}-\frac{\partial U_{n,\,n-1}}{\partial\theta_n},$$

т. е.

$$J\frac{d^2\theta_n}{dt^2}=-\frac{p^2}{a^3}(4\theta_n+\theta_{n+1}+\theta_{n-1}). \tag{28}$$

Заметим, что величина

$$\omega_0^2=\frac{4p^2}{a^3J}$$

представляет собой не что иное, как квадрат умноженной на 2π частоты колебаний, определяемой формулой (23), если отождествить E_0 с полем $\frac{4p}{a^3}$, создаваемым в центре данной молекулы ее ближайшими соседями.

Мы решим систему уравнений (28) посредством обычного выражения для бегущих волн

$$\theta_n=Ae^{i(\omega t-\alpha n)}. \tag{28a}$$

Подставляя это выражение в (28), получаем

$$\omega^2e^{i\alpha n}=\omega_0^2\left[e^{i\alpha n}+\frac{1}{4}\left(e^{i\alpha(n+1)}+e^{i\alpha(n-1)}\right)\right],$$

т. е.

$$\omega^2=\omega_0^2\left(1+\frac{1}{2}\cos\alpha\right). \tag{28b}$$

Эта формула определяет круговую частоту колебаний как функцию волнового числа $k=\frac{\alpha}{a}=\frac{2\pi}{\lambda}$ (λ — длина волны). Максимальное значение ω $\left(\sqrt{\frac{3}{2}}\omega_0\right)$ соответствует случаю $\lambda=\infty$; минимальное значение $(\omega_0/\sqrt{2})$ —

случаю $\lambda=2a$; наименьшая длина волны равняется, следовательно, удвоенному расстоянию между соседними диполями.

Формулы (28a) и (28b) остаются верными также и в случае конечной дипольной цепочки, если представлять последнюю в виде замкнутого многоугольника. Если число диполей равно g, то коэффициент α может принимать g дискретных значений:

$$\alpha=\frac{2\pi}{g}r,$$

где r — целое число, лежащее между $+g/2$ и $-g/2$ (это соответствует распространяющимся влево и вправо волнам с длиной $\lambda_r=\frac{ag}{r}=\frac{L}{r}$, где L — длина цепочки).

Полное решение уравнения (28) может быть представлено в виде суммы частных решений:

$$\theta_n=\sum_r A_r e^{i(\omega_r t-\alpha_r n)} \tag{29}$$

(причем, разумеется, нужно принимать в расчет лишь вещественную часть этого выражения). Коэффициенты A_r в этой сумме (или, точнее, произведения коэффициентов на экспоненту $e^{i\omega_r t}$) играют роль нормальных координат.

Потенциальная энергия всей цепочки, отсчитываемая от равновесной ориентации всех диполей $(\theta_1=\theta_2=\ldots=\theta_g=0)$, выражается формулой

$$\bar{U}=\frac{p^2}{a^3}\left[\sum 2\theta_n^2+\frac{1}{2}\sum\theta_n(\theta_{n+1}+\theta_{n-1})\right].$$

Для определения ее среднего значения по времени нужно, согласно (29), заменить произведения $\theta_n\theta_n$ и $\theta_n(\theta_{n+1}+\theta_{n-1})$ на $\theta_n^*\theta_n$ и $\theta_n^*(\theta_{n+1}+\theta_{n-1})$ и разделить результат пополам (θ_n^* — комплексно сопряженное с θ_n). После простых вычислений получаем

$$\bar{U}=\frac{p^2}{a^3}\sum_r A_r^*A_r\left(1+\frac{1}{2}\cos\alpha_r\right),$$

т. е., согласно (28b),

$$\bar{U}=\frac{1}{4}Jg\sum_r\omega_r^2A_r^*A_r.$$

Это выражение представляет собой сумму членов, соответствующих различным колебаниям всей цепочки.

Удвоенное значение каждого из членов равно полной (потенциальной и кинетической) энергии соответствующего нормального колебания. Так как эта полная энергия при тепловом равновесии должна быть равна kT, при переходе к статистическим средним значениям получается

$$\frac{1}{2}Jg\omega_r^2|A_r|^2=kT.$$

Отсюда для статистического среднего значения θ_n^2 получаем выражение

$$\overline{\theta_n^2}=\frac{1}{2}\,\overline{\theta_n^*\theta_n}=\frac{1}{2}\sum_r |A_r|^2,$$

т. е.

$$\overline{\theta_n^2}=\frac{kT}{J}\frac{1}{g}\sum_{r=1}^{g}\frac{1}{\omega_r^2}.$$

Среднее значение $\frac{1}{\omega_r^2}$ для всех g колебаний можно заменить без существенной ошибки через

$$\frac{1}{\omega_0^2}=\frac{a^3J}{4p^2}=\frac{J}{pE_0}.$$

Мы возвращаемся, таким образом, к формуле

$$\overline{\theta^2}=\frac{kT}{pE_0},$$

уже выведенной ранее, исходя из рассмотрения колебаний каждой молекулы в предположении, что все остальные молекулы сохраняют неизменную равновесную ориентацию.

Итак, мы видим, что с повышением температуры степень ориентации молекул $\xi=\overline{\cos\theta}$ постепенно убывает, сначала медленно, а затем все быстрее, пока, наконец, при некоторой температуре, близкой к $T_c=\frac{pE_0}{3k}$, она не обращается в нуль (или достигает максимального значения порядка $^1/_2$, переходя от него к нулю разрывным образом).

Мы должны теперь уточнить физический смысл понятия «степени ориентации», и в частности «исчезающей степени ориентации» ($\xi=0$).

На первый взгляд может показаться, что обращение ξ в нуль означает переход молекул от колебаний около равновесных ориентаций с постепенно возрастающей амплитудой к с в о б о д н о м у в р а щ е н и ю. В самом деле, электрическое поле E может ориентировать дипольную молекулу с моментом p лишь в случае, если ее полная энергия W меньше величины $2pE$, необходимой для того, чтобы из равновесной ориентации $\theta=0$ перейти в противоположную $\theta=\pi$, которая соответствует максимуму потенциальной энергии. Учитывая то обстоятельство, что кинетическая и потенциальная энергия молекул при распределении скоростей вращения и ориентаций по закону Максвелла—Больцмана могут принимать значения, превышающие $2pE$, даже при таких температурах, при которых $kT \ll pE$, мы неизбежно приходим к выводу, что при приближении T к значению $\frac{pE_0}{k}$ или даже $\frac{pE_0}{3k}=T_c$ более или менее значительная часть молекул утрачивает способность совершать вращательные качания около

8*

равновесных ориентаций и переходит к почти свободному вращению, отличающемуся от того, которое имеет место в газообразном состоянии, лишь некоторой неравномерностью (поскольку действующее на молекулу электрическое поле стремится то задержать, то ускорить ее вращение).

Мысль о возможности подобного «почти свободного» или «затрудненного» вращения молекул в кристаллах была впервые высказана Полингом в 1930 г. применительно к молекулам водорода H_2 при очень низких температурах.[18] Эта идея была затем применена им к объяснению аномалий теплоемкости «λ-типа» (т. е. того же пикообразного типа, что и в случае бинарных интерметаллических сплавов), обнаруженных у большого числа химически однородных кристаллических тел, состоящих из обособленных молекул HCl, CH_4 и т. д. или радикалов, например NH_4, NO_3.

Фаулер [19] сделал попытку количественного развития этой идеи, исходя из упрощенного представления о том, что при каждой температуре молекулы могут быть разделены на две группы: ориентированные и свободно вращающиеся. К первой Фаулер относит все те молекулы, кинетическая энергия вращения которых W меньше величины γpE, где γ — некоторый численный коэффициент порядка 1, а ко второй — те молекулы, для которых эта энергия больше γpE. При этом ориентирующее поле E определяется из того соображения, что в создании его участвуют лишь невращающиеся молекулы и притом так, как если бы они сохраняли практически неизменную равновесную ориентацию. Таким образом, поле E_1 должно быть пропорционально степени ориентации s, определяемой как отношение числа ориентированных молекул N_1 к общему их числу $N=N_1+N_2$.

Пользуясь законом Максвелла для распределения скоростей вращения, нетрудно показать, что в случае двух степеней свободы отношение $\frac{N_2}{N}=1-\frac{N_1}{N}$ должно быть равно при таких условиях $e^{-\frac{\gamma pE}{kT}}$. Заменяя $\frac{N_1}{N}$ через s и полагая $E=E_0 s$, где E_0 — значение E, соответствующее $s=1$, получаем для определения s уравнение

$$s=1-e^{-\frac{\gamma pE_0}{kT}s}.$$

Функция $1-e^{-\alpha s}$, где $\alpha=\frac{\gamma pE_0}{kT}$, имеет при $s>0$ такой же общий вид, как и ранее рассмотренные функции $\operatorname{th}\alpha s$ и $L(\alpha s)$; при возрастании s от 0 до ∞ она монотонно возрастает, асимптотически стремясь к 1. Так как наклон касательной к изображающей ее кривой при $s\to 0$ равен $\frac{\gamma pE_0}{kT}$, нетрудно видеть, что предыдущее уравнение имеет решения, отличные от

[18] L. Pauling, Phys. Rev., **36**, 430, 1930; см. также: F. Simon, Ann. Phys., **68**, 241, 1922; F. Simon, C. Simpson and M. Ruheman, Z. phys. Chem., **129**, 339, 1927.

[19] R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc., A, **149**, 1, 1935.

нуля (и <1) лишь при условии $\frac{\gamma p E_0}{kT} < 1$; таким образом, теория Фаулера также приводит к существованию точки Кюри $T_c = \frac{\gamma p E_0}{k}$; при $\gamma = \frac{1}{3}$ это выражение в точности совпадает с выведенным нами выше из рассмотрения степени ориентации молекул по теории Ланжевена—Дебая.

Приведенный нами ранее вывод имеет то преимущество по сравнению с фаулеровским,[20] что он не связан с введением каких-либо неопределенных коэффициентов (вроде, например, γ). Хотя он не предполагает явным образом представления о свободном вращении молекул, тем не менее ясно, что при таких температурах, когда энергия теплового движения kT становится сравнимой с pE_0, значительная доля молекул кристалла должна была бы перейти от вращательных качаний к свободному вращению.

При приближении температуры к критическому значению T_c теплоемкость кристалла должна аномально увеличиваться по такому же закону, как и при приближении к точке Кюри бинарных сплавов. В самом деле, среднее значение потенциальной энергии какой-либо молекулы по отношению к окружающим молекулам

$$\bar{U} = -p\overline{E\cos\theta} = -pE_0\overline{\cos^2\theta}$$

или приблизительно

$$\bar{U} = -pE_0\xi^2. \tag{30}$$

Умножая его на общее число молекул N, деленное на 2, и дифференцируя по температуре, мы получим добавочное значение теплоемкости, обусловленное уменьшением степени ориентации при повышении температуры,

$$\Delta C = -\frac{1}{2} N p E_0 \frac{d}{dT}(\xi^2). \tag{30a}$$

При подстановке сюда выражения (27b) для ξ вблизи точки Кюри эта формула дает максимальное значение ΔC, которое оказывается равным

$$(\Delta C)_{\max} = \frac{5}{3}\cdot\frac{1}{2}\frac{NpE_0}{T_c} = \frac{5}{2} Nk = \frac{5}{2} R,$$

независимо от величины T_c [ср. формулу (6a), § 1].

[20] Вывод Фаулера аналогичен предложенному Паули выводу приближенной формы закона Ланжевена—Дебая; при этом Паули, имея в виду ориентацию молекул газа в заданном внешнем электрическом поле, так же как и Фаулер, разделяет их на ориентированные с кинетической энергией $< \gamma pE$ и вращающиеся с кинетической энергией $> \gamma pE$. Электрический момент газа p, обусловленный ориентирующим действием поля E, сводится при таких условиях к $pN_1 = pNs = pN\left(1 - e^{-\frac{\gamma pE}{kT}}\right)$ или в случае $\frac{pE}{kT} \ll 1$ — к $\gamma p^2 NE/kT$. Эта формула совпадает с той, которая получается из теории Ланжевена—Дебая в том же предположении малости pE по сравнению с kT, если положить $\gamma = {}^1/_3$.

Теплоемкость свободно вращающихся молекул с двумя вращательными степенями свободы составляет $^1/_2$ от теплоемкости ориентированных молекул, совершающих вращательные колебания, поскольку в последнем случае они обладают (помимо кинетической энергии, приблизительно равной kT) потенциальной энергией той же средней величины.

Если точка Кюри соответствует, как предполагает Полинг, переходу от вращательных колебаний к свободному вращению, непосредственно выше этой точки теплоемкость падает не до своего начального значения, соответствующего $T \ll T_c$, а до значения, лежащего на R единиц ниже (т. е. на 2 кал./моль).

На самом деле такое дополнительное падение теплоемкости никогда не наблюдалось, а конечное значение C (для $T > T_c$) было даже несколько больше начального (для $T < T_c$). Отсюда следует, что тепловое движение молекул сохраняет выше точки Кюри такой же характер вращательных колебаний, как и ниже этой точки. В случае HCl, NH_4Cl и ряда других веществ это заключение подтверждается тем обстоятельством, что температура Кюри значительно ниже (приблизительно в 10 раз), чем та, которая получается по формуле $T_c = \frac{pE_0}{3k}$. Поэтому вблизи истинной температуры Кюри только пренебрежимо малая часть молекул действительно способна свободно вращаться.

λ-переход, имеющий место (или, точнее, заканчивающийся) при температуре Кюри, должен поэтому рассматриваться не как переход от вращательных колебаний к свободному вращению, но как д е з о р и е н т а ц и я в том смысле, что равновесные ориентации, относительно которых происходят вращательные колебания выше точки Кюри, не чередуются закономерно при переходе от одного узла решетки к другому, как имело место ниже точки Кюри. Другими словами, рассматриваемый переход должен быть описан как исчезновение д а л ь н е г о п о р я д к а в ориентации молекул по отношению друг к другу и к осям кристалла. В этом проявляется тот факт, что среднее значение $\cos\theta$, т. е. компоненты электрического поля, вызываемого остальными молекулами вдоль нормального направления молекулы, обращается в нуль. Это не означает, однако, что молекулы перестают взаимодействовать друг с другом, а значит только, что электрическое поле E', которое создается в центре каждой молекулы окружающими ее молекулами, не коррелирует ни с одной из кристаллических осей, обнаруживая по отношению к распределению своих направлений (которые определяют соответствующие равновесные ориентации молекул) только некоторую ограниченную степень ближнего порядка. Что касается величины этого «локального» ориентирующего поля, то оно должно быть сравнимым (хотя, вероятно, меньшим) с величиной поля E_0, связанного с дальним порядком в кристалле при низких температурах.

Разность между E' и E_0 не сводится к разности в направлении и величине. В то время как E_0 сохраняет в каждой точке решетки определенное направление, локальное поле E' должно изменять свое направление более

или менее нерегулярным образом не только от точки к точке (при сохранении ближнего порядка), но также и во времени.

Иными словами, в дезориентированном кристалле постоянная равновесная ориентация дипольных молекул сохраняется только ограниченное время. Среднее значение этого времени τ' должно быть велико по сравнению с периодом вращательных колебаний $\tau'_0 = 2\pi\sqrt{\frac{J'}{pE'}}$, совершаемых молекулами под влиянием локального поля, и должно возрастать при понижении температуры по обычному закону $\tau' = \tau'_0 e^{U'/kT}$, где U' — некоторая энергия активации, которая требуется для переориентации небольшой группы молекул.

Вращательное движение молекул выше точки Кюри поэтому не вполне свободно, а заключается во вращательных колебаниях около нерегулярно распределенных равновесных ориентаций ограниченной продолжительности. Следует заметить, что ограниченная продолжительность не может рассматриваться как естественное следствие случайной ориентации. При очень низких температурах нерегулярные ориентации могут «замораживаться», в точности как и нерегулярные положения молекул в твердых аморфных телах (стекло). Представляется, однако, невероятным, что они могут оставаться «замороженными» при достаточно высоких температурах. Скорость их изменения может быть исследована экспериментально при помощи измерения электрических свойств соответствующих кристаллов в быстропеременных полях (см. гл. V).

Мы видим, таким образом, что параметр $\xi = \overline{\cos\theta}$ определяет ориентацию дальнего порядка по отношению к фиксированным кристаллографическим направлениям и обращение ξ в нуль означает, что среднее значение компонент ориентирующего поля в соответствующих кристаллографических направлениях исчезает. Это не должно означать, что при таких условиях молекулы не имеют тенденции ориентировать друг друга. Наоборот, как следует из данных о теплоемкости, эта тенденция сохраняется и выше точки Кюри и может быть описана локальным полем E' с направлением, резко меняющимся во времени и пространстве, и с величиной, сравнимой с E_0. Превращение, имеющее место при переходе через точку Кюри, которое было названо выше «дезориентацией» кристалла, оказывается поэтому совершенно подобным обычному процессу плавления, характеризуемому исчезновением дальнего порядка в распределении центров тяжести молекул. Мы будем в связи с этим говорить о нем в дальнейшем как об «ориентационном плавлении». Следует отметить, что в случае ряда веществ, таких, например, как HBr и HJ, наблюдается не одна, а две или даже три λ-точки, расположенные на относительно небольшом расстоянии друг от друга. Ясно, однако, что только одна из них может быть истолкована как результат ориентационного плавления. Вопрос о природе остальных остается пока невыясненным.

Теория ориентационного плавления, основанная на применении формулы Ланжевена—Дебая, разумеется, весьма неточна. Один из основ-

ных источников ошибок состоит, как было отмечено выше, в использовании среднего значения переменного поля E вместо рассмотрения связанных вращательных колебаний большого числа молекул (без ограничения случаем малых колебаний). Вторая ошибка обусловлена пренебрежением квантовыми эффектами (они могут быть очень существенными при таких низких температурах, в районе которых лежит точка Кюри). В случае HCl, например, последняя (при атмосферном давлении) равна $T_c=98°$K.

Характеристическая температура T_0, для которой имеет место соотношение $kT_0=h\nu_0$, где

$$\nu_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{pE_0}{J}},$$

равна при этом 100°K. Оценка среднего значения θ^2, произведенная по классической формуле $\overline{\theta^2}=\frac{kT}{pE_0}$, для $T<T_c$ поэтому совершенно недопустима. Используя квантовомеханическую формулу для среднего значения энергии гармонического осциллятора с частотой ν_0 и приравнивая это среднее значение величине $2pE_0(1-\overline{\cos\theta})\cong pE_0\overline{\theta^2}$, имеем

$$\overline{\theta^2}=\frac{h\nu_0}{pE_0}\cdot\frac{1}{e^{h\nu_0/kT}-1}=\frac{kT_0}{pE_0}\cdot\frac{1}{e^{T_0/T}-1}.$$

Возрастание $\overline{\theta^2}$, даваемое этой формулой, оказывается значительно более резким, чем в случае соответствующей классической формулы. Это становится еще ярче выраженным, если $\nu_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{pE_0}{J}}$ заменить соотношением $\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{pE}{J}}=\nu_0\sqrt{\zeta}$ и pE_0 — через $pE_0\zeta$, что дает

$$\sqrt{\zeta(1-\zeta)}=\frac{kT_0}{2pE_0}\cdot\frac{1}{e^{T_0/T}-1}.$$

Максимальное значение этого выражения соответствует $\zeta=\frac{1}{3}$. Замечая, что $pE_0=3kT_c'$, где $T_c'\cong300°$K — классическое значение температуры Кюри, отмеченное выше, мы получаем для «квантового» значения T_c равенство

$$\frac{1}{e^{T_0/T_c}-1}=\frac{2}{3\sqrt{3}}\cdot\frac{1800}{160}\cong 4,$$

соответствующее примерно $T_c\approx 4T_0=640°$K. Этот результат является еще более далеким от действительности, чем предыдущий. Это означает, что в случае HCl ориентационное плавление имеет место при значении ζ, намного меньшем, чем $^1/_3$.

Более точное определение T_c может быть, вероятно, получено при трактовке ориентационного плавления таким же самым образом, как и обычного плавления, т. е. как перехода первого рода, с привлечением условия термодинамического равновесия (равенства термодинамических

потенциалов). Эта процедура была применена ранее в работе, основанной на полинговской гипотезе свободного вращения.[21] Усовершенствование теории, соответствующее концепции «дезориентации», представляется невозможным, поскольку для него требуется знание величины энтропии дезориентации, которую до сих пор не удалось определить теоретически (см. гл. III).

Как было установлено выше, точка Кюри отличается от обычной точки плавления тем, что соответствующий переход имеет место не при определенной температуре, а в определенном интервале температур, который иногда может оказаться исключительно узким. До сих пор не выяснены факторы, определяющие ширину этого интервала. Согласно Эйкену,[22] введение нескольких процентов аргона в кристаллический метан понижает и расширяет максимум теплоемкости таким образом, что он практически исчезает, когда концентрация аргона достигает 18%.

Особый интерес представляют наблюдения Мюллера над λ-точками, наблюдаемыми у кристаллов различных веществ парафинового ряда невдалеке от температуры плавления.[23] Эти λ-точки интерпретируются обычно как соответствующие переходу молекул от вращательных качаний около их длинных осей к свободному вращению вокруг последних. По нашему мнению, однако, и здесь мы имеем дело не с переходом к вращению (который должен был бы сопровождаться снижением молярной теплоемкости по сравнению с исходным значением на 1 калорию, тогда как в действительности теплоемкость выше λ-точки оказывается больше исходного значения), а с дезориентацией молекул парафина в плоскости, перпендикулярной их продольной оси.

Наше представление о временно́м характере ориентации осей молекул в дезориентированном состоянии подтверждается в случае дипольных веществ типа HCl тем обстоятельством, что диэлектрическая постоянная их резко возрастает от значения 2.5 для $T < 98°K$ до значения 14 для $T > 98°K$. Однако это повышенное значение диэлектрической постоянной, обусловленное частичной переориентацией молекул в направлении приложенного поля, исчезает в переменном электрическом поле при достаточно больших частотах. Представляется естественным идентифицировать критическую частоту, для которой это уменьшение становится заметным, с обратной величиной среднего времени пребывания молекулы в состоянии с фиксированной ориентацией.

Проблема этой электрической релаксации будет обсуждена более подробно в гл. V.

---

[21] Я. И. Френкель, С. В. Измайлов и О. М. Тодес, Acta Physicochimica URSS, 2, 47, 1934.

[22] A. Eucken, Phys. Z., 35, 954, 1934; ср. также: A. Eucken und H. Veith, Z. phys. Chem., B38, 393, 1937.

[23] A. Müller, Proc. Roy. Soc., 154, 624, 1936. Следует иметь в виду, что молекулы парафинов не обладают симметрией вращения вокруг продольной оси и представляют собой скорее узкие ленты, образованные за счет коленчатого расположения звеньев углеродной цепи, чем стержни с круглым сечением (см. гл. VIII, § 6).

Глава третья

СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ И МЕХАНИЗМ ПЛАВЛЕНИЯ

§ 1. Соотношение между твердым и жидким состояниями

Относительное увеличение объема при плавлении большинства веществ, особенно простых, незначительно (около 10%). Уже один этот факт показывает, что расположение частиц жидкости, по крайней мере вблизи температуры плавления или кристаллизации, должно сохранять какие-то черты сходства с расположением их в соответствующих твердых телах, несмотря на фундаментальное отличие, выражающееся в аморфности жидкого состояния в противоположность кристаллической структуре твердых тел (в состоянии термодинамического равновесия).

Далее опыт показывает, что скрытая теплота плавления бывает обычно очень мала по сравнению со скрытой теплотой испарения. Так, например, в случае натрия, цинка, свинца и ртути теплоты плавления (на грамм-атом) равны 630, 1800, 1170 и 560 кал., а теплоты испарения — 23 300, 27 730, 46 000 и 14 200 кал., т. е. раз в 30—40 больше.

Следовательно, при плавлении тела силы сцепления между частицами испытывают сравнительно небольшое ослабление, что находится в полном соответствии с отмеченным выше фактом крайне незначительного увеличения их взаимных расстояний.[1]

Опыт показывает, наконец, что теплоемкость тел почти не меняется при их плавлении, а если и меняется, то обычно в сторону небольшого увеличения. Отсюда следует, что характер теплового движения в жидкости, по крайней мере вблизи температуры плавления, остается практически таким же, как и в твердых телах, т. е. сводится в основных чертах к малым колебаниям частиц около некоторых положений равновесия, а в случае двухатомных или еще более сложных молекул, помимо этого, к вращательным качаниям около некоторых равновесных ориентаций.[2]

Этот факт также находится в полном соответствии с двумя предыдущими, ибо незначительное увеличение расстояний между частицами, которое имеет место при плавлении кристалла, не может отразиться существен-

[1] Увеличение объема на 10% соответствует увеличению средних расстояний всего лишь на 3.3%.

[2] См., например: A. Eucken, M. Jacob. Chemie Ingenieur, Handb. d. Phys. Arbeitsmethoden, Bd. II. Leipzig, 1933, S. 344.

Таблица 4

Вещество	Na	Hg	Pb	Zn	Al	H_2	Cl_2	Br_2	CH_4	HCl	NH_3	C_6H_6
C_p (тверд.)	7.6	6.7	7.2	7.2	6.8	11.3	14	14.1	10.6	12.27	12.2	26.6
C_p (жидк.)	8	6.7	7.7	7.9	6.25	13.10	16.2	17.12	13.5	14.73	18.4	30.1

ным образом ни на величине сил сцепления, ни на характере теплового движения.

В табл. 4 приведены значения теплоемкости некоторых одноатомных и двухатомных веществ, а также некоторых других сравнительно простых веществ.[3]

К отмеченным трем фактам следует прибавить еще один, а именно: жидкости, подобно твердым телам, могут выдерживать без разрыва очень большие растягивающие усилия, если эти усилия сводятся к всестороннему отрицательному давлению, исключающему возможность т е ч е н и я. Такое отрицательное давление может быть осуществлено путем охлаждения жидкости (например, ртути) вместе с сосудом, который она совершенно заполняет при начальной — высокой — температуре (запаянная стеклянная пробирка), если коэффициент расширения жидкости больше коэффициента расширения твердого тела (стекла), из которого сделан сосуд. Еще в 1911 г. Майер показал,[4] что ртуть может быть растянута таким образом на 1.4%. Это соответствует отрицательному давлению порядка 100 атм., причем этот предел определяется не прочностью самой ртути, которая, по-видимому, может выдержать без разрыва значительно бóльшие отрицательные давления, а прочностью ее связи со стенками сосуда (см. гл. VI).

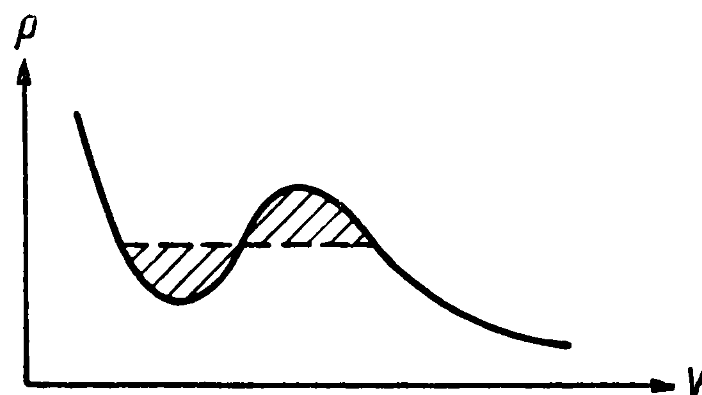


Рис. 16.

Последний факт не имеет столь существенного значения для сближения жидкого состояния с твердым (кристаллическим), как первых три, хотя он и связан с ними логически. Способность жидкостей испытывать или оказывать отрицательное давление предполагается теорией Ван-дер-Ваальса, которая основывается на сближении жидкого состояния не с твердым, а с газообразным и устанавливает принципиальную возможность

[3] Возрастание теплоемкости при постоянном давлении при переходе через точку плавления во многих случаях оказывается обусловленным увеличением коэффициента теплового расширения. Так, например, для ртути $C_v=5.95$ в твердом состоянии и 5.85 в жидком, для натрия соответствующие цифры равны 6.71 и 6.62.

[4] J. M e y e r, Abhandl. Dtsch. Bunsenges., 6, 1911; см. также J. M e y e r. Negative Druck in Flüssigkeiten. Halle, 1912.

непрерывного перехода из жидкого состояния в газообразное (или обратно) путем изотермического расширения или сжатия по теоретическим изотермам, которые при низких температурах проходят частично в области отрицательных давлений (рис. 16). Ввиду механической неустойчивости промежуточных состояний, которые характеризуются уменьшением давления при уменьшении объема, фактический переход из одного состояния в другое осуществляется не по теоретической изотерме, соответствующей единой жидко-газовой фазе, а по горизонтальной изотерме (пунктирная линия), соответствующей расщеплению системы на две различные фазы (жидкость и насыщенный пар) и постепенному переходу вещества из одной фазы в другую. Эта прерывность перехода из одного состояния в другое исчезает, как известно, лишь выше критической температуры, когда теоретические изотермы приобретают монотонный характер и становятся фактически реализуемыми.

Не подлежит сомнению, что сближение жидкостей с реальными газами является законным в том случае, когда жидкость находится при высоких температурах, близких к критической и небольших давлениях, т. е. обладает относительно малой плотностью (по сравнению с плотностью твердого тела при низких температурах). Следует при этом иметь в виду, что, как бы ни была высока температура жидкости, путем приложения достаточно высокого давления она может быть переведена в кристаллическое состояние. В принципе подобная кристаллизация вещества путем достаточно сильного сжатия возможна даже при температуре, превышающей критическую.[5] Однако потребные для такого сжатия давления обычно недосягаемы в лаборатории и осуществляются только в недрах планет и звезд.

Впрочем, Симону [6] удалось получить водород и неон (вещества, характеризующиеся исключительно малыми силами междучастичного сцепления и потому кристаллизующиеся в обычных условиях, т. е. при атмосферном давлении и очень низких температурах) в кристаллическом состоянии при сверхкритических температурах применением давлений порядка нескольких сот атмосфер.

Само собой разумеется, что получаемые при сверхкритических температурах и соответствующих высоких давлениях кристаллические тела отличаются существенным образом, с точки зрения их механических свойств, от обычных кристаллических тел, способных существовать в устойчивом состоянии не только без помощи каких-либо внешних воздействий, но и несмотря на подобные воздействия (как, например, растягивающие усилия и т. д.).

Если сходство жидкостей с газами при высоких температурах и не слишком высоких давлениях, т. е. при относительно больших удельных объемах, является неоспоримым фактом, то, с другой стороны, столь же бесспорным фактом является сходство их с твердыми кристалличе-

[5] Вопреки обычному определению последней как такой температуры, выше которой соответствующее вещество может находиться только в газообразном состоянии.

[6] Ф. Симон. Доклад на Международном физическом съезде. Одесса, 1930.

с к и м и телами при температурах, близких к температуре кристаллизации, и удельных объемах, близких к удельному объему соответствующих кристаллов. Являясь фазой, промежуточной между твердой и газообразной, жидкость, естественно, обнаруживает непрерывную гамму переходных свойств, примыкая на одном конце — в области высоких температур и больших удельных объемов — к газам, а на другом — в области низких температур и малых удельных объемов — к твердым телам.

Следует, однако, отметить, что до последнего времени в физике и физической химии решительно преобладало сближение жидкостей с газами, а не с твердыми телами. Такой «перегиб палки» в сторону «газового конца» объясняется отчасти успехом ван-дер-ваальсовской теории, позволившей объяснить некоторые свойства жидкостей, исходя из представления о принципиальной непрерывности между газообразным и жидким состояниями, т. е. из возможности трактовать жидкость как реальный газ, сжатый до малого объема под влиянием собственного внутреннего давления, обусловленного силами междучастичного сцепления. Другой причиной того обстоятельства, что черты сходства между жидким и твердым состояниями при температурах, близких к температуре плавления, отмеченные в начале этого параграфа, не замечались или игнорировались, являлась переоценка различий в структуре — кристаллической у твердых тел и аморфной у жидкостей — и в механических свойствах, связанных с действием скалывающих сил — упругости на сдвиг у твердых тел и текучести у жидких.

Эти различия не являются на самом деле столь глубокими, какими они считались до последнего времени.

Во-первых, мы должны констатировать тот общеизвестный, но часто забываемый факт, что твердые тела обладают некоторой, хотя и весьма малой текучестью, а жидкости — упругостью на сдвиг, обычно маскируемой их большой текучестью. Этот факт особенно очевиден в случае таких веществ, которые, подобно стеклу, переходят при охлаждении из жидкого состояния в твердое непрерывным образом, сохраняя аморфное строение. Ясно, что в этом случае текучесть не исчезает внезапно, заменяясь твердостью, но постепенно уменьшается, благодаря чему не возникает, но лишь выявляется сосуществующая с ней упругость на сдвиг.

Что касается кристаллических твердых тел, то они также обнаруживают текучесть, правда, несколько иного рода, чем жидкости или аморфные твердые тела, выражающуюся в способности испытывать пластическую деформацию под действием достаточно больших скалывающих усилий.

Во-вторых, применение рентгенографических методов структурного анализа позволило обнаружить тот факт, что расположение частиц в жидкостях при температурах, близких к температуре кристаллизации, не является совершенно беспорядочным, как в газах, но оказывается, как правило, весьма сходным с тем правильным расположением, в которое оно переходит при кристаллизации этих жидкостей. Этот факт, установлением которого мы обязаны главным образом работам американского фи-

зика Стюарта[7] и который обнаруживается особенно резко в случае органических веществ с сильно вытянутыми молекулами (у так называемых «жидких кристаллов») даже без помощи рентгеновых лучей, может быть интерпретирован по аналогии с явлениями разупорядочения или дезориентации, рассмотренными нами в предыдущей главе, как сохранение при плавлении кристаллических тел некоторой степени ближнего порядка в относительном расположении частиц (а также их взаимной ориентации, если эти частицы не являются простыми атомами) при ликвидации дальнего порядка, характерного для кристаллического строения. С этой точки зрения плавление не представляет собой столь глубокого изменения структуры, как это предполагалось до недавнего времени. Конечно, исчезновение дальнего порядка лишает жидкость свойства анизотропии, характерного для кристаллических тел, делает ее аморфной с макроскопической точки зрения, подобной в структурном отношении газу. Следует вспомнить, однако, что большинство кристаллических твердых тел встречается в природе и получается в технике не в форме монолитных кристаллов, а в виде микрокристаллических агрегатов, состоящих из очень большого числа чрезвычайно мелких кристаллов, совершенно беспорядочно ориентированных по отношению друг к другу. С грубо макроскопической точки зрения подобные микрокристаллические тела являются столь же аморфными, как и жидкости. Рентгенограммы жидкостей сходны с рентгенограммами микрокристаллических тел, и их можно было бы интерпретировать в общих чертах, исходя из представления, что жидкость состоит из очень большого числа беспорядочно ориентированных кристалликов субмикроскопических размеров. Именно такое несколько грубое представление и было выдвинуто самим Стюартом, который попытался смягчить его тем, что предложил заменить термин «чрезвычайно маленькие кристаллики» более расплывчатым термином «сиботаксические области».

С точки зрения понятий о дальнем и ближнем порядке в чередовании атомов разного сорта в бинарных сплавах или ориентации молекул в кристаллах типа HCl «сиботаксические области» Стюарта следует рассматривать как нерезко очерченные области, переходящие непрерывным образом одна в другую, в пределах которых относительное расположение частиц или их относительная ориентация сохраняют достаточную степень правильности.

При надлежащем введении функции $\xi(x, y, z)$, характеризующей степень порядка в расположении центров тяжести частиц вблизи точки x, y, z жидкости, можно было бы определять эффективные размеры «сиботаксических областей» Стюарта, т. е. областей локального упорядочения, с помощью формулы (10b) предыдущей главы, т. е. измерять их обратным значением градиента ξ. Заметим, что степень порядка в ориентации молекул должна при этом характеризоваться некоторым другим

[7] W. G. Stewart, Phys. Rev., **30**, 232, 1927; **31**, 1, 174, 1929; **32**, 153, 1929; **35**, 726, 1930; **37**, 9, 1931.

параметром ξ', в принципе не зависящим от ξ, так что эффективные размеры областей упорядоченности могут оказаться совершенно различными при оценке их с точки зрения порядка в относительном расположении центров тяжести молекул или их взаимной ориентации. С одним примером этого различия мы уже встречались при рассмотрении вопроса об «ориентационном плавлении» кристаллов. Другой не менее поучительный пример представляют собой «жидкие кристаллы», или «анизотропные жидкости», которые характеризуются малой степенью порядка в расположении центров тяжести молекул и большой степенью порядка в их ориентации. Области, охватывающие более или менее правильно ориентированные молекулы, называются в этом случае «роями». Заметим, что при нагревании соответствующих веществ они из нормального кристаллического состояния переходят сначала в жидкокристаллическое, что соответствует обычному плавлению, т. е. ликвидации дальнего порядка в расположении центров тяжести молекул, при сохранении, однако, значительной степени «дальности» порядка в их ориентациях; при дальнейшем нагревании получающихся «жидких кристаллов» этот ориентационный порядок постепенно уменьшается и в конце концов скачкообразно переходит к ничтожно малым значениям, в результате чего образуется обычная аморфная жидкость. Это вторичное плавление можно трактовать как ориентационное плавление в рассмотренном ранее смысле.

§ 2. Оценка влияния изменений объема и температуры на свойства твердых и жидких тел. Механизм плавления

Из изложенного следует, что различие между жидким состоянием и твердым, не только аморфным, но и кристаллическим, является не качественным, а скорее лишь количественным. В некоторых отношениях, например в отношении плотности (удельного объема), величины сил сцепления и характера теплового движения, это различие следует признать незначительным. В других отношениях, а именно в отношении величины и отчасти характера текучести и степени порядка в строении, т. е. расположения и ориентации частиц, это различие оказывается настолько разительным, что оно воспринимается нами не как количественное, а как качественное.

Основная задача молекулярно-кинетической теории жидкостей заключается в том, чтобы объяснить кажущееся несоответствие между различиями первого и второго рода, а также выяснить причины и механизм процессов плавления и кристаллизации, при которых эти различия внезапно (т. е. скачкообразно) возникают.

Дальнейшая задача заключается в объяснении тех непрерывных изменений, которые испытывают различные свойства жидкостей при изменении температуры и объема (или давления) и которые обусловливают постепенное приближение жидкого состояния к газообразному по мере

повышения температуры и сопутствующего теплового расширения жидкости (если последняя не подвергается при этом действию чрезмерно высоких давлений).

Необходимо отметить, что при рассмотрении этих вопросов роль удельного объема (или давления) как фактора, определяющего состояние тела наряду с температурой, обычно недооценивалась по той простой причине, что изменение температуры при постоянном (или более или менее постоянном) давлении осуществляется экспериментально гораздо легче и притом в гораздо более широких пределах (с точки зрения его влияния на все свойства тел), чем изменение удельного объема при постоянной температуре и переменном давлении. Не говоря уже о том, что осуществление отрицательных давлений связано с очень большими экспериментальными трудностями, вследствие которых до сих пор исследование твердых и жидких тел производилось только при положительных давлениях, получение очень высоких давлений и исследование свойств твердых и жидких тел при таких давлениях также представляют собой весьма нелегкую задачу. Максимальные давления, которые удалось получить в лаборатории, не превышают 100 тыс. атм., а те давления, до которых удалось довести систематическое изучение различных свойств тел (в лаборатории Бриджмена), составляют всего лишь около 50 тыс. атм. Уменьшение объема большинства тел, и в частности, жидкостей (поскольку они не переходят в твердое состояние), при этих давлениях достигает максимум 25%. Заметим для сравнения, что увеличение объема твердых тел при нагревании от нуля до температуры порядка тысячи градусов, включая и расширение при плавлении, составляет около 10%. Такое увеличение объема при постоянной температуре потребовало бы применения отрицательного давления порядка нескольких десятков тысяч атмосфер.

Если бы не экспериментальные затруднения, связанные с применением больших положительных и в особенности отрицательных давлений, то путем изменения удельного объема при постоянной температуре мы могли бы влиять на свойства жидкостей, а также и на само образование их путем плавления при увеличении объема столь же эффективным образом, как и путем изменения температуры, и даже более эффективным образом, учитывая относительную малость того интервала, в пределах которого вообще возможно изменение объема тела без нарушения его целостности.

Для характеристики влияния удельного объема и температуры на свойства жидкостей мы приведем несколько ориентировочных подсчетов. В основу этих подсчетов мы положим величину сил междучастичного сцепления, радиус их действия и эффективные размеры частиц. Что касается этих размеров, то в простейших случаях они имеют порядок нескольких ангстрем, т. е. 10^{-8} см. Радиус действия сил сцепления имеет такой же порядок величины, а максимальное значение этих сил измеряется прочностью тела на разрыв, т. е. максимальным отрицательным давлением, которое тело может выдержать, не разлетаясь на отдельные

частицы, или же скрытой теплотой испарения (сублимации), т. е., грубо говоря, увеличением взаимной потенциальной энергии частиц при подобном разрыве. То обстоятельство, что силы сцепления практически исчезают при увеличении нормального расстояния между частицами твердого тела (когда последние «соприкасаются» друг с другом) примерно вдвое (по сравнению со значением, соответствующим их упаковке в твердом теле при абсолютном нуле), означает, что объем твердого или жидкого тела не может быть увеличен без нарушения его цельности, т. е. без разрыва на отдельные частицы, более чем в несколько раз. Заметим для сравнения, что, согласно теории ван-дер-Ваальса, критический объем всего лишь в три раза больше максимального объема самих молекул (если их трактовать как твердые шарики). Расчет, основанный на более точном рассмотрении зависимости энергии взаимодействия двух атомов или молекул U от их взаимных расстояний r (рис. 1, гл. I), показывает, что максимальное значение силы притяжения между ними $F = -\frac{dU}{dr}$, соответствующее условию $\frac{d^2U}{dr^2} = 0$, достигается при таком расстоянии $r = r_1$, которое всего лишь на 10—20% больше равновесного расстояния $r = r_0$, соответствующего $\frac{dU}{dr} = 0$ (равного по порядку величины нескольким ангстремам).

Отсюда следует, что отрицательное давление, возникающее при всестороннем растяжении тела и уравновешивающее растягивающее усилие, достигает максимального значения при увеличении линейных размеров на 10—20%, т. е. соответствует увеличению объема на 30—60%.

Величину этого максимального отрицательного давления, которое тело может в принципе выдержать без разрыва, можно оценить с помощью обычной формулы $p = -K\frac{\Delta V}{V_0}$, которая, строго говоря, применима лишь к малым изменениям объема, но не может дать существенной ошибки в порядке величины, если положить в ней $\frac{\Delta V}{V_0} \approx \frac{1}{3}$, сохранив нормальное значение модуля сжимаемости (или всестороннего растяжения) K. Для большинства твердых тел этот модуль имеет значение порядка 10^{11}—10^{12} дин/см^2, для жидкостей он в несколько раз меньше. Отсюда следует, что разрывная прочность твердых тел и жидкостей составляет максимум 10^5—10^6 отрицательных атмосфер. Заметим, что при одностороннем растяжении твердых тел, которое легче осуществить на опыте, чем всестороннее, она оказывается обычно раз в сто меньше; это объясняется тем, что разрыв осуществляется не сразу по всему объему тела, а начинается в каком-нибудь дефектном месте, например у края какой-либо трещинки, где возникает сильное локальное перенапряжение, достигающее теоретического значения предела прочности в то время, когда средняя величина упругого напряжения для всего тела еще очень далека от этого предела.

Если бы не это обстоятельство, т. е. если бы тело растягивалось совершенно равномерно и разрыв осуществлялся сразу по всему объему,

то разрыв был бы совершенно эквивалентен испарению тела не под влиянием нагревания, а под влиянием растяжения при температуре, в принципе как угодно близкой к абсолютному нулю.

Совершенно естественно, что при таких условиях максимальная упругая энергия тела $\frac{1}{2}K\frac{(\Delta V)^2}{V_0}=\frac{1}{2}|p|\Delta V$ должна быть приближенно равной скрытой теплоте его испарения. Относя последнюю к единице объема ($V_0=1$) и полагая $\Delta V\approx\frac{1}{3}V_0=\frac{1}{3}$, видим, что она должна быть примерно на один порядок меньше модуля сжимаемости, т. е. равна 10^{10}—10^{11} эрг/см^3, или 10^2—10^3 кал./см^3; этот результат находится в согласии с опытными данными.[8]

Заметим еще, что другая характерная для каждого вещества величина, именно его критическая температура T_0, может быть определена приближенным образом как такая температура, при которой средняя кинетическая энергия частиц kT_0 становится равной энергии, необходимой для затраты на их отрыв друг от друга, т. е., другими словами, равной скрытой теплоте испарения, отнесенной к одной частице. Если, следовательно, под V_0 подразумевать молекулярный объем тела (т. е. объем, содержащий при $p=0$ $N=6\cdot10^{23}$ молекул), то можно положить $NkT_0\approx\gamma kV_0$, где γ — коэффициент порядка $\frac{1}{5}\div\frac{1}{10}$. Полагая $V_0\approx10$ и $K=10^{11}\div10^{12}$, получаем, таким образом, $T_0\approx10^2\div10^4$. Критические температуры большинства веществ лежат в этом интервале.

Возвращаясь к основной задаче кинетической теории жидкостей, сформулированной в начале этого параграфа, мы должны прежде всего выяснить следующие вопросы (которые в несколько иной форме уже были поставлены выше).

---

[8] Н. Рашевский (N. V. Raschevsky, Z. Phys., **40**, 214, 1927) пытался отождествить эту величину со скрытой теплотой плавления. Заметим, что если под ΔV подразумевать увеличение объема при плавлении, то $\frac{1}{2}K\frac{(\Delta V)^2}{V_0}$ оказывается раза в три меньше скрытой теплоты плавления.

Р. Фюрт (R. Fürth, Proc. Roy. Soc, A, **177**, 217, 1941) попытался рассчитать практическую разрывную прочность твердых тел, подверженных одностороннему растяжению, в предположении, что тело разрушается в результате процесса, который может быть описан как плавление дополнительного объема ΔV, обусловленного растяжением. Это допущение предполагает, что упругая энергия, накопленная телом $\frac{1}{2}E\frac{(\Delta V)^2}{V_0}$ (где E — модуль Юнга), в момент разрыва равна $Q\Delta V$ (где Q — скрытая теплота плавления на единицу объема). Хотя с помощью этого уравнения получены результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными, идея, лежащая в основе теории Фюрта, представляется лишенной физического смысла и ее успех является чисто случайным. Как указывалось выше и как было на опыте доказано А. Ф. Иоффе, наблюдаемые экспериментально низкие (по сравнению с теоретическими) значения разрывной прочности обусловлены поверхностными (или внутренними) трещинами.

1. Чем обусловливается резкое уменьшение степени порядка в строении тела и резкое увеличение его текучести при плавлении, несмотря на неизменность температуры (непосредственно до и после плавления) и незначительное увеличение объема?

2. От чего зависит само плавление, т. е. почему оно вообще наступает при изобарическом нагревании или изотермическом растяжении кристалла?

3. Почему плавление связано со скачкообразным возрастанием энтропии и объема, т. е. представляет собой переход первого рода, а не второго, как например процессы разупорядочения в бинарных сплавах?

Основываясь на тех результатах, к которым нас привело изучение явлений порядка и беспорядка в кристаллических телах, мы можем дать на эти вопросы следующие предварительные ответы.

1. Степень порядка в расположении центров тяжести молекул или их взаимной ориентации обнаруживает тенденцию к уменьшению еще до точки плавления. По мере повышения температуры или возрастания объема эта тенденция проявляется все более и более резко. Процесс разупорядочения принимает самоускоряющийся или, как говорят, «кооперативный» характер, в том смысле, что дальнейшее уменьшение степени порядка требует тем меньшей затраты энергии, чем больше он уже нарушен. Для практически полной ликвидации дальнего порядка при таких условиях, как мы знаем, достаточно крайне незначительного повышения температуры или увеличения объема.

Следует отметить, что тепловое расширение, происходящее при постоянном давлении, является фактором, облегчающим и ускоряющим ликвидацию дальнего порядка, а увеличение объема при плавлении можно рассматривать одновременно как непосредственную причину и как непосредственное следствие этой ликвидации.

Что касается резкого увеличения текучести при плавлении, то оно в общих чертах объясняется следующим образом.

Текучесть тела, т. е. его способность при минимальном усилии неограниченно изменять свою форму без изменения объема, предполагает возможность индивидуального перемещения его частиц, а это индивидуальное перемещение требует наличия хотя бы небольшого «простора» в виде так называемого «свободного» объема. В кристаллических телах этот свободный объем чрезвычайно мал, реализуясь в форме относительно ничтожного числа дырок и отчасти общего теплового расширения. Небольшого приращения объема при плавлении уже достаточно для того, чтобы создать требуемый для текучести простор. Так толпа, неподвижно зажатая в каком-либо закрытом помещении, начинает быстро вытекать из него через открытые двери, как только она немного разрядится при удалении незначительной части образующих ее людей.

Широко распространенное представление о том, что текучесть жидкостей обусловлена отсутствием упругости на сдвиг, т. е. равенством нулю модуля сдвига, как уже отмечалось выше, ошибочно (за исключением,

быть может, случая жидкого гелия II). Текучесть жидкостей не исключает сдвиговой упругости, но лишь маскирует ее. Это заключение следует, во-первых, из существования у многих веществ непрерывного перехода из жидкого состояния в твердое аморфное, в котором они, сохраняя некоторую текучесть, обладают вместе с тем резко выраженной упругостью формы. Во-вторых, оно вытекает из того факта, что связь между частицами жидкости вблизи температуры кристаллизации остается почти такой же, как и ниже ее. При таких условиях возможность исчезновения модуля сдвига является, вообще говоря, исключенной, хотя, конечно, этот модуль должен быть у жидкостей меньше, чем у твердых тел, у которых он, кстати, уменьшается обычно в несколько раз при повышении температуры от абсолютного нуля до точки плавления. Аналогичное, но более слабое уменьшение испытывает и модуль сжимаемости твердых тел; при плавлении же последних он уменьшается в несколько раз (при обычных условиях; при высоких давлениях подобного уменьшения не наблюдается). Возможность сочетания упругости формы с текучестью будет подробно разобрана нами в следующей главе; здесь мы отметим лишь тот факт, что это сочетание характеризуется более или менее быстрым исчезновением, или «релаксацией», упругих напряжений, вызванных данной деформацией, со временем и что резкое возрастание текучести при плавлении может быть отнесено главным образом за счет резкого ускорения этих релаксационных процессов.

2. Если рассматривать плавление как процесс разупорядочения, то неизбежность его наступления при повышении температуры или увеличении объема (при постоянной, но отличной от нуля температуре) объясняется совершенно таким же образом, как процесс ликвидации дальнего порядка в чередовании атомов разного сорта в бинарных сплавах или дезориентации молекул в кристаллах типа HCl или CH_4. А именно: разупорядочение, в частности то разупорядочение, которое связано с плавлением, обусловливается дезорганизующим влиянием теплового движения; увеличение же объема усиливает это влияние, уменьшая противодействующие ему силы. Другими словами, кристаллическая решетка становится термодинамически неустойчивой при высоких температурах, причем эта неустойчивость наступает тем раньше, т. е. при тем более низких температурах, чем больше объем тела. Следует, впрочем, заметить, что и при абсолютном нуле температуры любая решетка должна была бы распасться на составляющие ее частицы, если бы ее можно было подвергнуть всестороннему растяжению до теоретического предела прочности (т. е. на 30—50%).

Процесс плавления можно рассматривать и с других точек зрения, в частности с точки зрения сопутствующего ему появления или возрастания текучести. Поскольку последняя связана с более рыхлой и менее правильной структурой жидкости, эта «механическая» точка зрения непосредственно сводится к предыдущей «структурной».

Подробнее этот вопрос будет рассмотрен ниже.

3. Скачкообразный характер процесса плавления как превращения первого рода можно также объяснить несколькими — формально различными, но по существу эквивалентными — способами в зависимости от точки зрения на сущность самого превращения. Со структурной точки зрения дело сводится к «кооперативному эффекту», проявляющемуся при любом процессе разупорядочения и выражающемуся в том, что процесс разупорядочения облегчается по мере уменьшения остающейся степени порядка. В § 3 предыдущей главы было показано на простом примере, что процесс разупорядочения может при этом обрываться на некоторой конечной степени порядка, приобретая характер превращения первого рода. Надо полагать, что этот тип уменьшения порядка в расположении центров тяжести частиц кристалла имеет место при приближении к точке плавления.

Если степень порядка не рассматривать как независимый параметр, характеризующий состояние (структуру) тела при условии термодинамического равновесия, но рассматривать ее как определенную функцию температуры и объема $\xi=\xi(T, V)$, определяемую из условия минимума свободной энергии, то для решения вопроса о причинах скачкообразности процесса плавления можно исходить из исследования зависимости давления p от T и V или V от T и p так же, как это делается в ван-дер-ваальсовской теории перехода из жидкого состояния в газообразное или обратно. При этом необходимо, во-первых, считать принципиально возможным непрерывный переход из твердого кристаллического состояния в жидкое аморфное (в соответствии с принципиальной возможностью непрерывного уменьшения степени порядка в строении тела) и, во-вторых, доказать, что подобный непрерывный переход неизбежно связан с рядом промежуточных неустойчивых состояний. Прототипом такого «виртуального», т. е. теоретически мыслимого, но реально не осуществимого или, вернее, осуществимого лишь в ограниченной степени превращения [9] является переход из жидкого состояния в газообразное по одной из изотерм теории Ван-дер-Ваальса ниже критической температуры (рис. 16). В предыдущей главе было показано, что аналогичный характер, исключающий реальную возможность непрерывного изотермического перехода, могут иметь изотермы $p(V)$ для таких тел, которые обладают точкой Кюри, т. е. для которых процесс разупорядочения может быть проведен непрерывным образом, если их нагревать при постоянном давлении.

Заметим, что теория Ван-дер-Ваальса исключает возможность непрерывного перехода из жидкого состояния в газообразное не только по изотермам (ниже критической температуры), но и по изобарам $V(T)$ при давлениях, лежащих ниже критического. В самом деле, эти изобары (которые

---

[9] Мы имеем в виду возможность сохранения в течение достаточно больших промежутков времени состояний, термодинамически неустойчивых, например жидкости в переохлажденном или перегретом состоянии.

почему-то никогда не приводятся в учебниках) имеют вид, изображенный на рис. 17. Из них крайняя справа соответствует сверхкритическому давлению $p > p_1$, а две левые — докритическому. Отрезок OA изображает обычное тепловое расширение жидкости; отрезок AB, соответствующий перегретым состояниям последней, осуществляется лишь частично, так же как и отрезок CD, соответствующий переохлажденному (или пересыщенному) пару. Эти два участка кривой могут трактоваться как термодинамически метастабильные (с бо́льшими или меньшими, но отличными от нуля временами жизни). Состояния, изображаемые участком BCD кривой (V, T) и характеризуемые отрицательным значением коэффициента расширения, совершенно неустойчивы.[10]

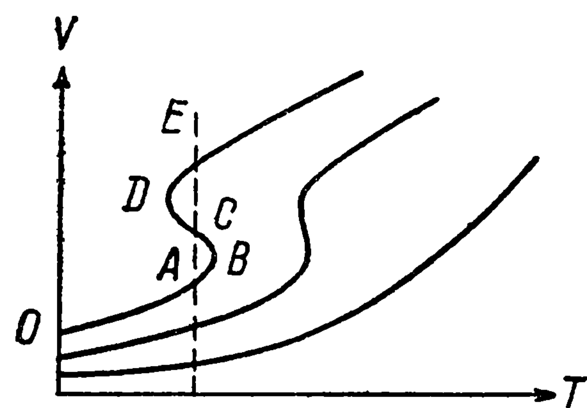


Рис. 17.

Реальный переход из жидкого состояния в газообразное осуществляется поэтому не непрерывным образом по теоретической изотерме $ABCD$, но путем расщепления исходной фазы на две — жидкость и насыщенный пар, при постоянной температуре, характеризующей термодинамическое равновесие между ними и изображенной на чертеже пунктирной прямой. Положение этой прямой не может быть найдено из простых геометрических соображений, подобных тем, которые определяют линию реального (двухфазного) превращения на изотерме Ван-дер-Ваальса (рис. 16).

Более простые и, бесспорно, более поучительные результаты получаются, если объем тела заменить его энтропией S и откладывать по осям ординат S вместо V. Изобары $S(T)$, соответствующие теории Ван-дер-Ваальса, сохраняют тот же вид, что и изобары $V(T)$. В самом деле, подставляя в уравнение $TdS = dE + pdV$ выражения $E = -\frac{a}{V} + c_v T$ и $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$, вытекающие из теории Ван-дер-Ваальса, получаем

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{V-b} dV,$$

т. е.

$$S = c_v \ln T + R \ln (V - b) + \text{const}.$$

Отсюда видно, что энтропия должна изменяться в основном таким же образом, как и объем, образуя на диаграмме $S(T)$ при докритических давлениях характерные S-образные изгибы (лишь с несколько бо́льшим наклоном из-за добавочного члена $c_v \ln T$). При этом вертикальная прямая, изображающая температуру плавления, должна рассекать S-образную

---

[10] Отрицательные значения коэффициента теплового расширения не обязательно связаны с неустойчивыми состояниями (как это явствует, например, из уменьшения удельного объема воды в интервале от 0 до 4°C).

часть соответствующей теоретической изотермы на две равные половины, подобно тому как давление насыщенного пара рассекает на две равные половины волнистую часть изотермы $p(V)$ на рис. 13. Это заключение вытекает из того обстоятельства, что при $p=\text{const}$ интеграл $\int\limits_{s_A}^{s_E} TdS$, представляющий собой изменение энтальпии $J=E+pV$ при переходе из жидкого состояния в газообразное по теоретической кривой, должен иметь такое же значение, как и при переходе по фактической прямой, соответствующей сохранению термодинамического равновесия между обеими фазами. Заметим, что та часть изобары $S(T)$, которая характеризуется уменьшением энтропии при возрастании температуры, т. е. отрицательными значениями теплоемкости c_p, соответствует состояниям, столь же неустойчивым, как и часть изотермы $p(V)$, характеризующаяся возрастанием давления при увеличении объема, т. е. отрицательными значениями коэффициента сжимаемости.

Если мы сможем показать, что теоретические изотермы $p(V)$ или изобары $S(T)$ для виртуального «твердо-жидкого» или «кристалло-аморфного» тела, превращающегося непрерывным образом (с постепенным обращением степени дальнего порядка в нуль) из твердокристаллического состояния в жидкоаморфное, имеют вид кривых рис. 16 или 17, то тем самым будет выяснена причина скачкообразного характера, присущего реальному процессу плавления или кристаллизации.[11]

§ 3. Дырочные и диссоциативные схемы процесса плавления

Переходя к количественному изучению вопроса о природе жидкого состояния и о механизме процесса плавления, мы начнем с рассмотрения тех попыток его решения, которые исходят из структурной точки зрения, т. е. основываются на введении некоторого параметра, характеризующего степень порядка в расположении частиц тела, и исследуют зависимость этого параметра от температуры (а также от объема или давления), считая в принципе возможным, т. е. логически мыслимым, непрерывное изменение этого параметра от 1 (кристалл) до 0 (жидкость при температуре плавления или при предельно высоких температурах).

Эти попытки (не вполне еще заслуживающие названия теорий) могут быть разделены на две группы, смотря по тому, какой порядок они имеют в виду — дальний ξ или ближний η. Строго говоря, конечно, оба вида порядка необходимо рассматривать совместно. Еще лучше было бы рас-

[11] Л. Д. Ландау (Phys. Z. Sowjetunion, 11, 545, 1937) получает тот же результат из рассмотрения изменения симметрии структуры при плавлении. При этом, однако, он заранее ограничивается, по самому характеру применяемого термодинамического метода, одним лишь термодинамически устойчивым состоянием, игнорируя возможность переохлаждения жидкостей или перегрева кристаллических тел.

сматривать степень порядка в более общей форме как некоторую функцию координат $\xi(x, y, z)$ и говорить не о дальнем или ближнем порядке, а о его «дальности» в смысле формулы (10b) предыдущей главы.

Наиболее примитивная теория строения простых (одноатомных) жидкостей и плавления соответствующих кристаллов была развита мной в 1932 г.[12] Она основывалась на представлении о том, что нарушения дальнего порядка в кристалле сводятся к дыркам, т. е. вакантным узлам кристаллической решетки, и что плавление наступает тогда, когда относительное число этих дырок превысит некоторое предельное значение, определяющееся более или менее произвольным образом. В 1939 г. эта теория получила дальнейшее развитие в работе Бреслера,[13] а также, независимо от последнего, в работе Франка.

При определении числа дырок N' в кристаллической решетке, содержащей N атомов, я исходил из соображений, уже рассмотренных в первой главе, несколько уточнив их учетом того обстоятельства, что N' может быть не очень мало в сравнении с N. При таких условиях общее число узлов в решетке, как занятых, так и вакантных (имеются в виду, разумеется, лишь внутренние узлы), равно $N+N'$. Соответственно этому число способов размещения дырок равно не $\frac{N!}{N'!(N-N')!}$, а $\frac{(N+N')!}{N!N'!}$. Логарифм этого выражения равен энтропии соответствующего состояния S, разделенной на постоянную Больцмана k. Считая, что энергия, необходимая для образования дырки, равна некоторой постоянной величине U', находим для свободной энергии кристалла выражение

$$F = N'U' - kT \ln \frac{(N+N')!}{N!N'!}, \tag{1}$$

минимум которого получается при значении N', определяемом формулой

$$\frac{N'}{N+N'} = e^{-\frac{U'}{kT}},$$

т. е.

$$N' = \frac{N}{e^{\frac{U'}{kT}} - 1}. \tag{1a}$$

При этом степень дальнего порядка ξ может быть определена как отношение N к $N+N'$, т. е.

$$\xi = \frac{N}{N+N'} = 1 - e^{-\frac{U'}{kT}}. \tag{2}$$

[12] В докладе, оставшемся ненапечатанным.
[13] С. Е. Бреслер, Acta Physicochimica URSS, 10, 491, 1939.

В своей работе Бреслер определяет степень порядка несколько иначе, а именно как z-ю степень предыдущего выражения

$$\eta = \xi^z = \left(1 - e^{-\frac{U'}{kT}}\right)^z, \tag{2a}$$

где z — координационное число решетки, т. е. число узлов решетки, находящихся в непосредственной близости от одного из них. Это определение степени порядка основывается на том обстоятельстве, что величина η представляет собой вероятность замещения атомами в с е х z узлов, окружающих данный.[14]

Оба определения степени порядка — с помощью параметра ξ или η — были бы совершенно эквивалентны, если бы энергия дыркообразования U' являлась на самом деле постоянной величиной, как это предполагалось мною. Следуя Брэггу и Виллиамсу, Бреслер полагает, что она уменьшается с уменьшением степени порядка η по линейному закону

$$U' = U_0 + U_1\eta, \tag{2b}$$

причем в отличие от Брэгга и Виллиамса величину U_0 считает не равной нулю. Следует заметить, что при таком определении U' произведение $N'U'$ в выражении (1) для свободной энергии должно быть заменено интегралом

$$E = \int_0^{N'} U' \frac{d\eta}{dx} dx,$$

где x — переменное число дырок, связанное с ξ формулой $x = N(\xi - 1)$, а с η — формулой $x = N\left(\eta^{\frac{1}{z}} - 1\right)$.

Уравнения (2a) и (2b) определяют η как неявную функцию температуры. При $z = 1$ и $U_0 = 0$ для η получается уравнение

$$\eta = 1 - e^{-\frac{U_1\xi}{kT}},$$

совпадающее с уравнением фаулеровской теории вращения молекул в образованном ими кристалле (см. § 5 предыдущей главы).

Зависимость η от T, определяемая формулами (2a) и (2b), может быть найдена графическим путем по пересечению кривой

$$\eta = (1 - e^{-x})^z$$

---

[14] Бреслер неправильно заменяет $N + N'$ через N, а N через $N - N'$, в результате чего вместо формулы (2) он получает $\xi = \dfrac{1}{1 + e^{-\frac{U'}{kT}}}$.

с прямой

$$\eta=\frac{kT}{U_1}x-\frac{U_0}{U_1}$$

$$\left(x=\frac{U'}{kT}=\frac{U_0+U_1\eta}{kT}\right).$$

Эти линии изображены на рис. 18, причем прямые проведены для четырех различных температур (наклон их пропорционален температуре). Что касается кривой, то она имеет точку перегиба Q при $x=\ln z$ (где $\frac{d^2\eta}{dx^2}=0$).

При низких температурах прямая пересекает кривую в одной лишь точке C, для которой η близко к 1, при высоких — также в одной точке D,

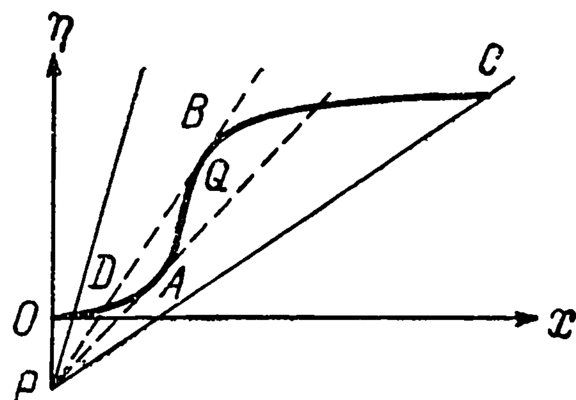


Рис. 18.

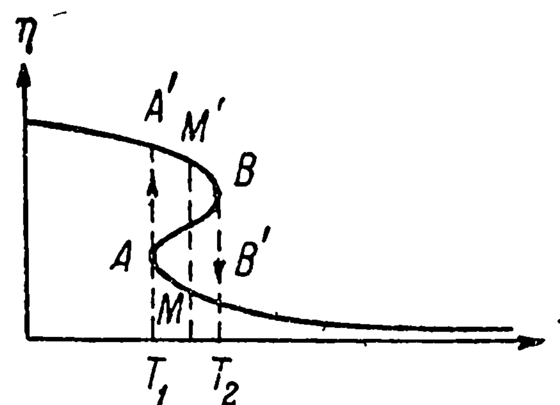


Рис. 19.

соответствующей близости η к нулю. Точное обращение η в нуль может иметь место лишь при $T=\infty$, так что точки Кюри из уравнения Бреслера не получается. Однако в области температур между T_1 и T_2, которым на рис. 19 соответствуют пунктирные прямые, касающиеся кривой в точке A или B, мы при каждой температуре получаем три точки пересечения — с малой, средней и большой степенью порядка ($\eta_1 < \eta_2 < \eta_3$).

Отсюда видно, что зависимость η от температуры может быть представлена кривой, изображенной на рис. 19. При повышении температуры степень порядка может непрерывно падать лишь до значения, соответствующего точке B, после чего она должна скачкообразно переходить в точку B' и далее асимптотически стремиться к нулю при $T\to\infty$. При постепенном понижении температуры представляется возможным довести степень порядка до значения, соответствующего точке A, после чего происходит скачкообразное увеличение его до точки A'. Мы получаем, таким образом, гистерезисную петлю, охватывающую область неустойчивых состояний, характеризуемых повышением степени порядка (т. е. уменьшением энтропии) с повышением температуры.

Область слева от петли ($\eta\approx1$) соответствует кристаллическому состоянию,[15] правая половина отрезка $A'B$ — перегретому кристаллу, левая

[15] Следует заметить, что степень порядка для этой области не может считаться малой, так как малое значение η означало бы совершенно нелепую ситуацию, а именно преобладание пустых узлов решетки над занятыми.

половина $B'A$ — переохлажденной жидкости. Термодинамическое равновесие между обеими фазами соответствует некоторой промежуточной температуре $T_1 < T_{1,\,2} < T_2$, определяемой из условия равенства энергий $F_1 = F_2$ и изображенной на чертеже вертикальной прямой MM'. Эта температура и представляет собой температуру плавления или кристаллизации в условиях, исключающих возможность переохлаждения жидкости или перегрева кристалла.

Бреслер не пытался вычислить температуру плавления, равно как и другие величины, связанные с плавлением или же характеризующие поведение твердой и жидкой фазы в отдельности, и ограничился применением полученных общих результатов к вопросу о кинетике процесса кристаллизации. Последним вопросом мы займемся несколько позднее, не связывая себя какими-либо гипотетическими представлениями о соотношении между кристаллическим и жидким состояниями.

Мы не будем останавливаться на вычислениях Бреслера, так как изложенная теотия вряд ли может претендовать на количественный характер. Располагая двумя параметрами U_0 и U_1 и надлежащим образом определив их зависимость от объема, можно получить согласие теории с опытом по целому ряду пунктов (например, в отношении температуры плавления, изменения объема и энтропии при плавлении и т. д.). Вряд ли, однако, такое согласие теории с опытом могло бы служить подтверждением ее основного представления о том, что разупорядочение кристалла сводится к образованию все большего и большего числа дырок, и предположения о линейной зависимости между работой дыркообразования и степенью порядка.

Против представления о том, что нарушение порядка в строении кристалла, приводящее в конце концов к превращению его в жидкость, сводится к дыркообразованию, можно выставить следующие возражения.

1. Представление о дырках как о вакантных узлах кристаллической решетки предполагает существование этой решетки, т. е. существование дальнего порядка; поэтому последний не может ликвидироваться путем одного лишь увеличения числа дырок. Ликвидация дальнего порядка в расположении атомов предполагает ликвидацию самого представления о кристаллической решетке с ее правильно расположенными узлами, а не частичное освобождение этих узлов от атомов.

2. Концентрация дырок в реальных кристаллах остается вплоть до температуры плавления чрезвычайно малой, того же порядка величины, что и концентрация атомов в насыщенном паре этого кристалла (если энергия дыркообразования равна энергии испарения, ср. гл. I). Этот факт вряд ли может быть согласован со схемой Бреслера.

3. С точки зрения этой схемы увеличение объема при плавлении, так же как и тепловое расширение кристалла или жидкости, следовало бы объяснить увеличением числа дырок при неизменности постоянной кристаллической решетки. В действительности тепловое расширение обусловливается в основном общим увеличением расстояний между соседними атомами,

а не внедрением «атомов пустоты» в среду с постоянной плотностью. К этим возражениям против злоупотребления представлением о дырках следует прибавить еще одно — против предположения об уменьшении энергии дыркообразования с увеличением числа дырок. Это предположение было бы естественным лишь при столь большой концентрации дырок, при которой дырки часто оказывались бы рядом; между тем, как уже было упомянуто выше, в кристалле вплоть до температуры плавления число дырок еще так мало, что каждую из них можно считать окруженной со всех сторон атомами. При таких условиях энергия дыркообразования должна оставаться постоянной.

В 1939 г. Леннард-Джонс и Девоншайр [16] предложили несколько другую схему строения жидкостей и плавления, также основанную на представлениях, разработанных нами в гл. I применительно к реальным кристаллам. Не ограничиваясь дырками, эти авторы использовали также и дислоцированные атомы, сводя процесс разупорядочения кристалла к постепенной диссоциации кристаллической решетки путем перехода некоторой части атомов из узлов в междоузлия. Развитая нами выше теория диссоциации кристаллических решеток подверглась в работе Леннард-Джонса чисто словесному видоизменению, которое сводится к следующему.

Междоузлия рассматриваемой кристаллической решетки трактуются как узлы некоторой другой решетки, вставленной в первую. При низких температурах все узлы этой второй решетки остаются вакантными, т. е. представляют собой дырки, тогда как все узлы первой (основной) решетки заняты.

Таким образом, кристалл представляется бинарным сплавом атомов A и дырок B, расположенных в порядке строгого чередования (так что каждый атом A окружен дырками B, а каждая дырка — атомами A). С повышением температуры степень дальнего порядка в чередовании атомов и дырок постепенно уменьшается и в конце концов обращается в нуль; в результате кристалл превращается в жидкость.

Итак, в схеме Леннард-Джонса и Девоншайра разупорядочение кристаллической решетки сводится к ее диссоциации, а диссоциация трактуется как нарушение альтернационного порядка, т. е. порядка в чередовании атомов и дырок. Степень порядка в этой схеме может быть определена по формуле

$$\xi = 1 - 2\frac{N'}{N},$$

где N' — число вакантных мест (дырок) в основной решетке, равное числу N' заполненных мест в дополнительной решетке, образованной

---

[16] J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire, Proc. Roy. Soc., A, 169, 317 1939.

междоузлиями первой.[17] При таком определении ξ, соответствующем определению степени дальнего порядка в бинарном сплаве (ср. гл. II, § 1), ξ обращается в нуль, когда степень диссоциации решетки становится равной $^1/_2$, т. е. когда атомы A (и дырки B) распределяются поровну между узлами и междоузлиями основной решетки. Исчезновение ξ соответствует превращению кристалла в жидкость, тогда как ниже температуры плавления ξ остается чрезвычайно близким к 1.

Против рассматриваемой схемы можно выставить практически те же самые возражения, что и против чисто дырочной схемы разупорядочения и плавления кристаллических тел. Все же «диссоциативная» схема является более гибкой, чем «дырочная», в том отношении, что она позволяет ввести понятие ближнего порядка, столь необходимое для характеристики структуры жидкости, совершенно таким же образом, как в теории бинарных сплавов. Однако это понятие ближнего порядка, строго говоря, неприменимо к жидкостям, поскольку в последнем случае понятие кристаллической решетки утрачивает всякий смысл.

Не смущаясь этими принципиальными дефектами своей схемы и совершенно игнорируя вопрос о ближнем порядке в жидкостях, Леннард-Джонс и Девоншайр пытаются построить на ее основе количественную теорию твердого и жидкого состояния и процесса плавления. При этом, в противоположность Бреслеру или Брэггу и Виллиамсу, они не вводят произвольным образом предположения о линейной зависимости работы разупорядочения (диссоциации) от степени порядка, но пытаются установить эту зависимость, исходя из того обстоятельства, что разупорядочение сопровождается возрастанием объема (при постоянном давлении), и предполагая, что энергия разупорядочения является убывающей функцией объема.

Эти предположения при пользовании методом Бете для расчета степени порядка приводят к результатам, совершенно аналогичным тем, которые уже были получены нами гораздо более простым образом в § 4 предыдущей главы при исследовании вопроса о разупорядочении бинарных сплавов. В частности, изотермы p (V) принимают вид, изображенный на рис. 16, т. е. сходный с изотермами Ван-дер-Ваальса, что, по мнению авторов, объясняет прерывность процесса плавления. При этом, однако, они не замечают того обстоятельства, что изобары S (T) не приобретают аналогичной S-образной формы (рис. 17), но имеют вид монотонно возрастающих кривых с резким замедлением подъема в точке $\xi=0$.[18] Отсюда следует, что при изобарическом нагревании плавление должно было бы происходить непрерывным образом, т. е. не как превращение первого

---

[17] Заметим, что если атомы A располагаются в виде компактно упакованной (гранецентрированной) кубической решетки, т. е. так же, как ионы Na^+ в решетке Na^+Cl^-, то междоузлия ее образуют решетку того же самого типа (соответствующую решетке ионов Cl^-).

[18] Ср. кривую I на рис. 3 цитированной выше (стр. 140) статьи Леннард-Джонса и Девоншайра.

рода, а как превращение второго рода, связанное с пиком теплоемкости, а не с поглощением скрытой теплоты, т. е. возрастанием энтропии.[19]

При вычислении давления как функции объема (и температуры) Леннард-Джонс и Девоншайр учитывают, конечно, не одну только ту его часть, которая связана с разупорядочением (и которая в § 4 гл. II обозначалась нами $\Delta p = \bar{p} - p_T$), но рассматривают также упругую и тепловую часть давления ($p_{\eta=\mathrm{const}}$), исходя из довольно произвольных предположений о зависимости потенциальной энергии двух атомов от их взаимного расстояния, которые вряд ли нужны при изучении таких процессов, как плавление, при которых это расстояние изменяется всего лишь на несколько процентов. Подбирая надлежащим образом многочисленные постоянные параметры, входящие в выражение для междуатомных сил, для зависимости энергии разупорядочения от объема и т. д., авторы получают хорошее согласие между вычисленными и наблюденными значениями температур плавления, а также увеличения объема и энтропии в случае аргона и азота. Это численное согласие не должно, однако, вводить нас в заблуждение относительно истинного характера диссоциативной схемы Леннард-Джонса и Девоншайра. Так же как и чисто дырочная схема Бреслера, она представляет собой грубую качественную модель, а отнюдь не адекватную теорию плавления, — модель, иллюстрирующую аналогию этого процесса с процессом разупорядочения, но вовсе не дающую правильной картины того, каким образом разупорядочение в положении атомов кристалла протекает на самом деле при повышении температуры или увеличении объема.

§ 4. Ближний порядок в жидкостях как результат «структурной диффузии» кристаллической решетки (Принс)

Как было указано в § 1, строение жидкостей может быть названо «квазикристаллическим» в том смысле, что оно обнаруживает некоторую степень ближнего порядка такого же типа, как и тот, который характеризует строение соответствующих кристаллов. В случае простых жидкостей (например, расплавленных металлов или сжиженных инертных газов) о степени ближнего, или «локального», порядка можно судить по среднему распределению атомов вокруг одного из них. Это «относительное» распределение не должно, очевидно, зависеть от выбора центрального атома и должно обладать шаровой симметрией по отношению к нему. Оно может быть охарактеризовано некоторой функцией плотности $\rho(r)$, равной среднему числу атомов (или, вернее, атомных ядер), приходящихся на единицу объема на расстоянии r от центрального атома. Произведение

$$\rho(r) \cdot 4\pi r^2 dr = g(r)\, dr$$

[19] Авторы получают скачкообразное возрастание энтропии при плавлении из рассмотрения изотермического процесса $p(V)$, а не изобарического $S(T)$.

определяет при этом среднее число атомов (ядер), находящихся на расстоянии между r и $r+dr$ от центрального атома.

Подобное описание относительного расположения атомов может быть применено не только к жидкостям, но и к кристаллическим телам.

Если в последнем случае считать атомы неподвижно закрепленными в узлах кристаллической решетки, то $\rho(r)$ и $g(r)$ будут разрывными функциями (типа δ-функции Дирака), отличными от нуля для ряда дискретных значений r

$$r_1 < r_2 < r_3 < \ldots,$$

где они становятся бесконечными, так что интегралы

$$\int_{r_s-\varepsilon}^{r_s+\varepsilon} g(r)\,dr$$

при $\varepsilon \to 0$ оказываются равными числу n_s атомов, расположенных на расстоянии r_s от центрального.

Таким образом, кристалл, обладающий идеально правильным строением, может быть описан, с точки зрения ближнего (или относительного) порядка, заданием дискретного ряда расстояний r_s и чисел n_s ($s=1, 2, 3, \ldots$).

Соответствующие данные приведены в табл. 5 [20] для кристаллических решеток различных типов: кубической компактной-упакованной, т. е. гранецентрированной A, гексагональной компактно-упакованной A', кубической объемно-центрированной B, простой кубической C и тетраэдрической (типа алмаза) D, при этом n_s представляет собой не что иное, как координационное число решетки (ранее обозначавшееся буквой z), а расстояние между ближайшими атомами r_1 обозначено через a.

Заметим, что тип кристаллической структуры однозначно определяется величинами r_s и n_s; по всей вероятности, для этой цели достаточны цифры,

Таблица 5

A		A′		B		C		D	
$(r_s/a)^2$	n_s	$(r_s/a)^2$	n_s	$(r_s/a)^2$	n_s	$(r_s/a)^2$	n_s	$(r_s/a)^2$	n_s
1	12	1	12	1	8	1	6	1	4
2	6	2	6	$1^1/_3$	6	2	12	$2^1/_3$	12
3	24	$2^2/_3$	2	$2^2/_3$	12	3	8	$3^2/_3$	12
4	12	3	18	$3^2/_3$	24	4	6	$5^1/_3$	6
5	24	$3^2/_3$	12	4	8	5	24	$6^1/_3$	12
6	8	4	6	$5^1/_3$	6	6	24	8	24

[20] Заимствованной из статьи: J. A. Prins and H. Petersen, Physica, 3, 147, 1936.

относящиеся к небольшому числу начальных значений s; все остальные значения r_s и n_s могут быть вычислены из нескольких первых.[21]

В действительности атомы кристалла не остаются неподвижными, но колеблются около своих равновесных положений. Считая их связанными с этими положениями изотропными квазиупругими силами с коэффициентом жесткости f, мы на основании закона Больцмана получаем следующее выражение для вероятности того, что какой-либо атом окажется смещенным из своего равновесного положения в радиальном направлении (относительно центрального атома) на расстояние между ξ и $\xi+d\xi$,

$$dP=\frac{e^{-\frac{f\xi^2}{2kT}}d\xi}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty}e^{-\frac{f\xi^2}{2kT}}d\xi},$$

т. е.

$$dP=\frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{\xi^2}}}e^{-\frac{\xi^2}{2\overline{\xi^2}}}d\xi, \tag{3}$$

где

$$\overline{\xi^2}=\frac{kT}{f} \tag{3a}$$

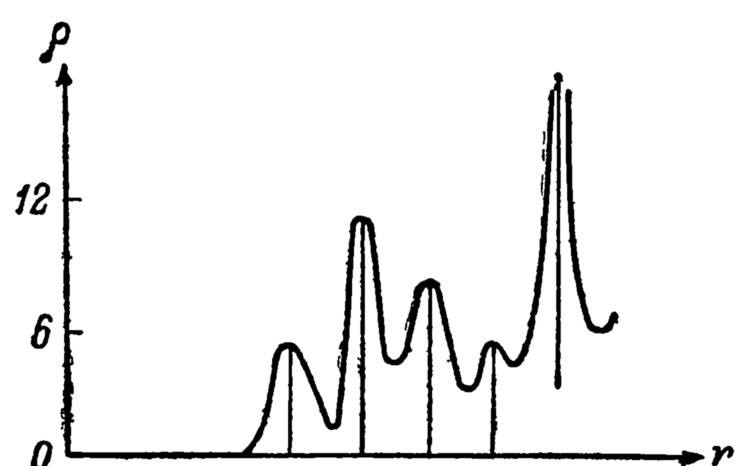


Рис. 20.

среднее значение ξ^2 при рассматриваемой температуре T (последняя считается настолько высокой, что можно пренебречь квантовыми эффектами).

При таких условиях введенная выше фуункция $g(r)$ может быть определена как сумма ряда гауссовых функций

$$g_s(r)=\frac{n_s}{\sqrt{2\pi\overline{\xi_s^2}}}e^{-\frac{(r-r_s)^2}{2\overline{\xi_s^2}}}, \tag{4}$$

соответствующих различным шаровым слоям атомов, окружающих центральный атом или, вернее, среднее положение последнего. На рис. 20 изображена графически функция плотности

$$\rho(r)=\frac{1}{4\pi r^2}\sum_s g_s(r)$$

для случая простой кубической решетки. Заметим, что по мере увеличения r расстояния между соседними максимумами все более и более сужаются, тогда как ширина их, равная средней квадратичной величине амплитуды тепловых колебаний в радиальном направлении $\sqrt{\overline{\xi_s^2}}=\sqrt{\frac{kT}{f}}$, остается

[21] Этот вопрос еще никем не рассматривался, хотя безусловно заслуживает изучения.

неизменной. Поэтому при возрастании r они начинают все более налагаться друг на друга, образуя в конце концов постоянный «фон» $\rho=\text{const}$, соответствующий средней концентрации атомов в кристалле.

Принс впервые высказал мысль о том, что функцию плотности для простой (одноатомной) жидкости, обладающей квазикристаллической структурой, можно построить аналогичным образом, т. е. исходя из значений r_s, n_s для соответствующего кристалла, если при этом последующим гауссовым кривым (4) приписывать различную ширину $\sqrt{\overline{\xi^2}}$, постепенно возрастающую с увеличением расстояния r_s.[22] Это постепенное возрастание ширины максимумов, т. е. степени неопределенности в относительном расположении более отдаленных атомов, должно быть обусловлено, конечно, не возрастанием амплитуды тепловых колебаний около положений равновесия, а возрастанием статистического разброса в распределении этих положений, связанным с характерным для жидкостей отсутствием дальнего порядка, но сохранением ближнего порядка такого же типа, как и у соответствующего кристалла.

Из весьма общих статистических соображений следует, что ширина, или «степень размытия», максимумов функции (4) должна возрастать пропорционально квадратному корню из среднего расстояния соответствующего слоя от центрального атома (с учетом теплового расширения, см. ниже), т. е. согласно закону

$$\overline{\xi_s^2} = 2Dr_s, \tag{4a}$$

где D — некоторая постоянная (имеющая размерность длины). В самом деле, представим себе линейный ряд атомов, в котором положение каждого атома по отношению к предшествующему определено с точностью до интервала q_i, центром которого служит их нормальное расстояние d_i. Это означает, что фактическое расстояние между атомами равно $d_i+\Delta d_i$, где Δd_i заключено в пределах между $-\frac{1}{2}q_i$ и $+\frac{1}{2}q_i$. Фактическое расстояние между нулевым и s-м атомами должно быть равно при таких условиях $r_s+\xi_s$, где $r_s=d_1+d_2+\ldots+d_s$ представляет собой нормальное расстояние между ними, а «ошибка» $\xi_s=\Delta d_1+\Delta d_2+\ldots+\Delta d_s$ заключена в интервале между $-\frac{1}{2}(q_1+q_2+\ldots+q_s)$ и $+\frac{1}{2}(q_1+q_2+\ldots+q_s)$. Среднее, или вероятное, значение этой ошибки, так же как и «индивидуальных ошибок» Δd_i, из которых она слагается, равно нулю. Составляя среднее значение ее квадрата, имеем

$$\overline{\xi_s^2} = \overline{(\Delta d_1)^2}+\overline{(\Delta d_2)^2}+\ldots+\overline{(\Delta d_s)^2}+\overline{2\Delta d_1\Delta d_2}+\overline{2\Delta d_1\Delta d_3}+\ldots+\overline{2\Delta d_{s-1}\Delta d_s}.$$

---

[22] J. A. Prins, Naturwissenschaften, 19, 435, 1931. См. также: F. Zernike, Z. Phys., 41, 184, 1927 и O. Kratki, Phys. Z., 34, 482, 1933; последний, заменив гауссовские функции равнобедренными треугольниками, пришел, независимо от Принса, к тем же результатам.

При независимости индивидуальных ошибок друг от друга средние значения произведений $\Delta d_i \Delta d_k$ сводятся к произведению средних значений сомножителей и, следовательно, также обращаются в нуль. Мы приходим, таким образом, к равенству

$$\overline{\xi_s^2} = \sum_{i=1}^{s} \overline{(\Delta d_i)^2} \tag{4b}$$

(квадратичный закон сложения ошибок). Сопоставляя его с равенством $r_s = \sum_{i=1}^{s} d_i$, мы видим, что единственный допустимый вид функциональной зависимости между $\overline{\xi_s^2}$ и r_s заключается в их прямой пропорциональности, т. е. что

$$\frac{\overline{\xi_s^2}}{r_s} = \text{const}.$$

Этот результат получается особенно наглядным образом в случае, если нормальные расстояния между соседними атомами одинаковы ($d_1 = d_2 = \ldots$ $\ldots = d_s = d$), так же как и средние значения квадратов индивидуальных ошибок $\overline{(\Delta d_i)^2} = \overline{(\Delta d)^2}$. При таких условиях равенство (4b) сводится к $\overline{\xi_s^2} =$ $= \overline{(\Delta d)^2}\, s$, т. е.

$$\frac{\overline{\xi_s^2}}{d \cdot s} = \frac{\overline{(\Delta d)^2}}{d},$$

что ввиду $r_s = d \cdot s$ представляет собой частный случай предыдущего равенства.

Заметим, что совершенно аналогичные результаты получаются в теории броуновского движения (и вообще явлений диффузии) при составлении результирующего перемещения какой-либо частицы ξ_s за время t_s из s элементарных перемещений Δd_i, совершаемых за времена τ_i. Отношение $\frac{\overline{\xi_s^2}}{2t_s} = \frac{\overline{(\Delta d_i)^2}}{2\tau_i}$ представляет собой в этом случае коэффициент диффузии. Величину, получающуюся отсюда при замене времени t_s на соответствующее нормальное, или среднее, расстояние r_s, будем называть по аналогии «коэффициентом структурной диффузии». Этот коэффициент и был нами обозначен буквой D в формуле (4a). В случае кристалла, т. е. при наличии дальнего порядка, он равен нулю; одинаковое размытие всех максимумов, обусловленное тепловыми колебаниями атомов около равновесных положений, не имеет при этом значения. Коэффициент структурной диффузии характеризует не эти колебания, но статистический разброс в положениях равновесия атомов, который возникает после ликвидации дальнего порядка, т. е. после плавления кристалла. Чем больше коэффициент структурной диффузии D, тем меньше степень ближнего порядка в получающемся при этом аморфном теле (жидкости).

Коэффициент D может быть в принципе как угодно мал (ввиду чего им можно пользоваться для характеристики степени ближнего порядка не только в жидкостях, но и в кристаллах). Он не может быть, однако, как угодно велик: в случае, например, равноотстоящих (в среднем) атомов мы при сравнимости $\sqrt{\overline{(\Delta d)^2}}$ с d, т. е. при $D \approx d$, получаем предельную степень аморфизации, т. е. беспорядка. Ввиду этого представляется естественным ввести предельное (максимальное) значение коэффициента структурной диффузии $D_{\max}$ и определить отношение $\frac{D}{D_{\max}}$ как степень беспорядка, а величину

$$\eta = 1 - \frac{D'}{D_{\max}}$$

как степень ближнего порядка в строении тела.

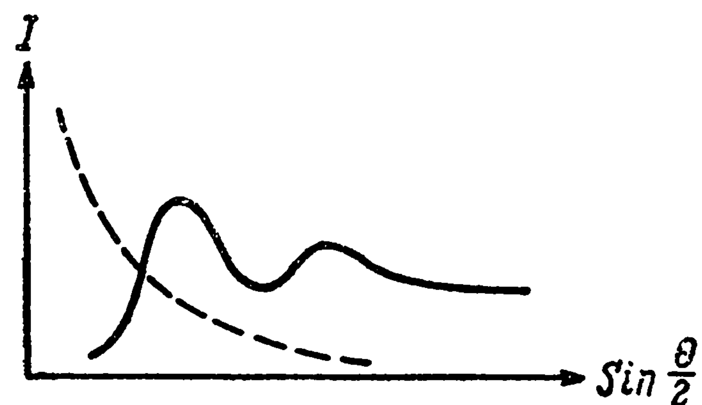


Рис. 21.

Принс, Кратки и другие показали, что представление о «структурной диффузии» в относительном расположении атомов жидкости (по сравнению с соответствующим кристаллом) находится в хорошем согласии с экспериментальными фактами, вытекающими из рассмотрения рентгенограмм жидкостей.

Характерной чертой этих рентгенограмм, отличающей их от рентгенограмм газов и сближающей с рентгенограммами микрокристаллических тел, является отсутствие лучей, рассеянных под очень малыми углами, и наличие максимума интенсивности в виде диффузного кольца, за которым в некоторых случаях следует еще одно или несколько менее интенсивных и еще более диффузных колец (рис. 21, где сплошная линия изображает распределение интенсивности в функции угла рассеяния θ на рентгенограмме жидкости, а пунктирная линия — в случае рентгенограммы газа).

Распределение интенсивности рентгеновских лучей, рассеянных какой-либо однородной системой одинаковых атомов (образующих газ, жидкость или микрокристаллическое тело), может быть легко вычислено, если известна функция распределения атомов по отношению к одному из них $g(r)$.

Обозначим через $A_k e^{i\varphi_k}$ комплексные амплитуды рентгеновских лучей, рассеянных каким-либо (k-м) атомом в рассматриваемом направлении. Полная интенсивность при этом равна

$$I = \sum_k \sum_l A_k A_l e^{i(\varphi_k - \varphi_l)}$$

или

$$I = A^2 \sum_k \sum_l e^{i(\varphi_k - \varphi_l)}$$

в случае одинаковости элементарных амплитуд A_k. Если все атомы расположены по отношению друг к другу в среднем одинаковым образом, то предыдущее выражение сводится к

$$I = A^2N\left[1 + 2\sum_{s>0} \cos(\varphi_s - \varphi_0)\right],$$

где N — число атомов, а фаза φ_0 относится к некоторому произвольно выбранному «центральному» атому. Обозначая радиус-вектор s-го атома по отношению к центральному атому через $\mathbf{r}_s$, имеем

$$\varphi_s - \varphi_0 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s,$$

где $\mathbf{k}$ — векторная разность волновых векторов $\mathbf{k}_1 = \frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{k}_2 = \frac{2\pi}{\lambda}\mathbf{n}_2$ падающих и рассеянных лучей ($\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$ — единичные векторы, определяющие соответствующие направления). Абсолютное значение вектора $\mathbf{k}$ равно

$$\frac{4\pi}{\lambda}\sin\frac{\theta}{2},$$

где θ — угол рассеяния.

Сумма $\sum_{s>0}\cos(\varphi_s - \varphi_0)$ может быть переписана в виде интеграла

$$\int_0^\infty \overline{\cos(\varphi_s - \varphi_0)}\, g(r)\, dr,$$

где $\overline{\cos(\psi_s - \psi_0)}$ обозначает среднее значение $\cos(\varphi_s - \varphi_0)$ для всех направлений вектора $\mathbf{r}_s$ (при неизменности его величины), т. е.

$$\overline{\cos(\varphi_s - \varphi_0)} = \frac{1}{4\pi}\int_0^\pi \cos(kr\cos\vartheta)\, 2\pi\sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{\sin kr}{kr}.$$

Относительная интенсивность $E = \frac{1}{NA^2}$ определяется, таким образом, формулой

$$\frac{1}{2}(E-1) = \int_0^\infty \frac{\sin kr}{kr} g(r)\, dr = \frac{4\pi}{k}\int_0^\infty \sin(kr)\rho r\, dr,$$

где $\rho = \frac{g}{4\pi r^2}$ — функция относительной плотности.

Если заменить эту функцию ее средним значением ρ_0 (среднее число атомов в единице объема), то интеграл обратится практически в нуль, что соответствует отсутствию интерференционных эффектов в практически однородной непрерывной среде. Отсюда следует, что величина ρ может

быть заменена разностью $\rho-\rho_0$, которая стремится к нулю при возрастании r. Мы получаем, таким образом,

$$\frac{1}{8\pi\rho_0}(E-1)k=\int\limits_0^\infty\left(\frac{\rho}{\rho_0}-1\right)r\sin(kr)\,dr. \tag{5}$$

Эту формулу можно рассматривать как разложение величины $\frac{(E-1)k}{8\pi\rho_0}$, известной из опыта как некоторая функция параметра k (или угла рассеяния θ) в интеграл Фурье, причем множитель $\frac{\rho}{\rho_0}-1$ играет роль амплитуды. Мы можем, следовательно, определить этот множитель как функцию расстояния r из опытных данных о распределении интенсивности рассеяния E по разным углам с помощью формулы обращения интегралов Фурье

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0}-1\right)r=\frac{1}{16\pi^2\rho_0}\int\limits_0^\infty(E-1)k\sin(kr)\,dk. \tag{5a}$$

Эта формула была получена впервые Цернике и Принсом в 1937 г. при развитии теории рассеяния рентгеновых лучей, данной Дебаем.

Результаты, полученные с помощью этой формулы для различных простых жидкостей, находятся, как было показано Принсом, Кратки и позднее рядом других исследователей, в хорошем согласии с теоретической формулой, полученной путем суммирования выражений (4) для парциальных функций распределения различных атомных слоев соответствующих кристаллов при размытии $\sqrt{\overline{\xi_s^2}}$, возрастающем пропорционально квадратному корню из среднего радиуса этих слоев, согласно формуле (4a). Коэффициент структурной диффузии, характеризующий величину этого размытия, возрастает с нагреванием жидкости в полном соответствии с теоретическими представлениями об уменьшении степени порядка в жидкости при повышении температуры. Это обстоятельство проявляется внешним образом в уменьшении высоты максимумов и увеличении их ширины как на кривой $I(\theta)$, характеризующей распределение интенсивности на рентгенограмме жидкости, так и на кривой $\rho(r)$, характеризующей относительное распределение атомов.[23]

В большинстве случаев относительное расположение атомов в жидкости при температуре, близкой к температуре кристаллизации, сохраняет тот же характер, что и в соответствующем кристаллическом теле; другими

---

[23] Как было отмечено В. И. Даниловым, соответствие между обеими кривыми в смысле равенства (5) и (5a) неполное, потому что при изменении угла рассеяния θ в пределах от нуля до π параметр k изменяется от нуля до $4\pi/\lambda$, а отнюдь не до бесконечности, как предполагается в формуле (5a). Игнорирование этого обстоятельства приводит к дополнительному (кажущемуся) расширению максимумов на кривой $\rho(r)$, т. е. кажущемуся увеличению D.

словами, при плавлении кристалла происходит лишь разрыхление или размытие его структуры с сохранением ее основных черт. При дальнейшем повышении температуры тип структуры, характеризуемый, например, координационным числом, т. е. числом ближайших соседей, может постепенно изменяться. Так, например, в случае воды расположение молекул вблизи точки плавления носит тетраэдрический характер как ниже ее, т. е. у льда, где оно напоминает структуру тридимита, так и выше, когда оно становится сходным со структурой кварца.[24] При температуре же кипения это строение, связанное со значительной степенью порядка во взаимной ориентации молекул воды, уступает место строению, характерному для сферически симметричных частиц, при котором каждая частица оказывается окруженной 12 соседями. Подобное строение можно было бы назвать «компактно-упакованным», если бы имело смысл говорить о соприкосновении шариков, изображающих соседние частицы. В действительности, однако, о подобном соприкосновении не может быть и речи.

Вода представляет собой характерный пример вещества, плавление которого связано с второстепенным, но все же весьма заметным изменением типа структуры (переход от тридимитообразной к кварцеобразной форме). С этим обстоятельством связана основная аномалия воды — уменьшение удельного объема при плавлении. Аналогичная аномалия, как известно, встречается у некоторых простых тел, а именно у сурьмы и висмута. В этом случае она также связана с изменением типа структуры при плавлении. В иных случаях это изменение сказывается на величине координационного числа, в других — на изменении симметрии или взаимной ориентации и т. д. Большей же частью, как уже упоминалось выше, тип структуры, характерный для кристалла, сохраняется в его расплаве.[25] Принс [26] попытался вывести теоретическое выражение для коэффициента структурной диффузии и его зависимости от температуры, исходя из следующих соображений (которые, как будет показано ниже, в корне неправильны).

Рассмотрим одномерную, или «линейную», модель кристалла, т. е. цепочку атомов с равноотстоящими положениями равновесия. Обозначим расстояние между соседними положениями равновесия через a, смещение s-го атома из своего положения равновесия $x_s = a_s$ через ξ_s. В начале этого параграфа мы рассуждали так, как если бы атомы были связаны квазиупругими силами $-f\xi_s$ с соответствующими «абсолютными» положениями равновесия x_s. На самом же деле они связаны не с этими положениями равновесия (которые имеют чисто геометрическое значение), а друг с другом, причем силу, испытываемую s-м атомом со стороны $(s-1)$-го следует считать пропорциональной о т н о с и т е л ь н о м у смещению $q_s = \xi_s - \xi_{s-1}$, т. е. равной $-fq_s$. Соответственно этому потенциальная энер-

[24] J. B e r n a l and R. H. F o w l e r, J. Chem. Phys., 1, 515, 1933.

[25] Ср.: В. И. Д а н и л о в. Рассеяние рентгеновских лучей жидкостями. Л., 1936; см. также: H. M. R a n d a l l. X-ray and Electron Diffraction. London, 1934.

[26] J. A. P r i n s, H. P e t e r s e n, Physika, 3, 147, 1936.

гия цепочки слагается из суммы членов $^1/_2\, fq_s^2$ не для отдельных атомов, а для отдельных звеньев, образуемых соседними атомами.

При расчете различных средних значений мы должны, следовательно, исходить не из абсолютных смещений ξ_s, а из относительных q_s. В частности, например, вероятность того, что относительное смещение s-го и $(s-1)$-го атомов, т. е. растяжение образуемого ими звена цепочки, заключено в интервале между q и $q+dq$, выражается формулой

$$dP = \frac{1}{\sqrt{2\pi\overline{q^2}}} e^{-\frac{q^2}{2\overline{q^2}}} dq,$$

совершенно аналогичной (3) с тем же значением $\frac{kT}{f}$ для $\overline{q^2}$, которое было получено раньше для $\overline{\xi^2}$.

Будем считать центральный атом закрепленным неподвижно ($\xi_0=0$). Смещение s-го атома ξ_s может быть выражено при этом суммой $q_1+q_2+\ldots+q_s$, среднее значение которой равно нулю при любой температуре (что соответствует неизменности средних расстояний между атомами a). Переходя к среднему значению $\overline{\xi_s^2}$, получаем, так же как и при выводе формулы (4b),

$$\overline{\xi_s^2} = \sum_{i=1}^{s} \overline{q_i^2} = s\overline{q^2} = s\frac{kT}{f}.$$

Сравнение этой формулы с (4а) показывает, что в рассматриваемом случае коэффициент структурной диффузии

$$D = \frac{\overline{q^2}}{2a} = \frac{kT}{2af}.$$

Это выражение, по мнению Принса, и представляет собой коэффициент структурной диффузии жидкостей.

Нетрудно видеть, что такое заключение внутренне противоречиво, сводясь к отождествлению, со структурной точки зрения, трехмерной жидкости с одномерным кристаллом. Если бы предыдущий результат был применим также и к трехмерному кристаллу, то изложенная выше теория рассеяния рентгеновых лучей жидкостями относилась бы, в сущности говоря, к кристаллам (что, кстати, находится в прямом противоречии с опытом), тогда как для жидкостей пришлось бы придумывать другую теорию (быть может, хуже согласующуюся с опытными данными).

Как показал, однако, Пайерлс,[27] результат, полученный Принсом, оказывается до некоторой степени применимым к двухмерным кристалли-

---

[27] R. Peierls, Annales de l'Institut Henri Poincaré, 171, 1934; Helv. Phys. Acta, 7, suppl. II, 81, 1936.

ческим решеткам (т. е. плоским сеткам) в том смысле, что и в этом случае средняя квадратичная флуктуация расстояния между двумя атомами возрастает с увеличением их среднего расстояния, хотя и медленнее, чем в линейном случае, тогда как в случае трехмерной кристаллической решетки средняя квадратичная флуктуация независима от среднего расстояния и может быть вычислена так, как было сделано нами выше, т. е. исходя из рассмотрения тепловых колебаний атомов не по отношению друг к другу, а по отношению к неизменным положениям равновесия.

Мы видим, таким образом, что причину структурной диффузии в жидкостях следует искать в совсем ином направлении, не связывая ее непосредственно с тепловым движением, как это пытается делать Принс.

Прежде чем заниматься этим вопросом, мы должны, однако, остановиться вкратце на упомянутой работе Пайерлса, так как устанавливаемые им результаты имеют существенный интерес для нашей общей темы — о соотношении между твердым и жидким или, вернее, кристаллическим и аморфным состояниями вещества.

Следуя методу, введенному Дебаем в теорию теплоемкости твердых тел, мы можем представить тепловое движение системы упруго связанных частиц — трехмерной, двухмерной или одномерной — путем наложения ряда упругих волн различной длины λ, примерно от удвоенных размеров всего тела и до удвоенного расстояния между положением равновесия соседних частиц. При этом образуемое ими тело можно трактовать как упругий континуум. В линейном случае длина упругих волн, соответствующих нормальным колебаниям цепочки атомов, выражается формулой

$$\lambda = \frac{2Ln}{N},$$

где L — длина цепочки, а n пробегает все целые значения от 1 до N; N — общее число атомов $\left(\frac{2L}{N} = 2a\right.$ — удвоенное расстояние между соседними атомами). Таким образом, число нормальных колебаний цепочки, для которых волновое число $\frac{1}{\lambda}$ лежит в заданном интервале между k и $k+dk$, равно $dn = 2Ldk$. Аналогичным образом в двухмерном случае (плоская решетка) число колебаний, для которых слагающие волнового вектора по двум осям x, y, лежащим в плоскости решетки, заключены в интервалах k_x, k_x+dk_x и k_y, k_y+dk_y, равно $dn = Sdk_x dk_y$ или $dn = 2\pi Skdk$, если принимать во внимание все волны, для которых $\frac{1}{\lambda}$ лежит в пределах между k и $k+dk$, независимо от их направления (S — поверхность решетки). Наконец, в трехмерном случае рассматриваемое число выражается формулой

$$dn = Vdk_x dk_y dk_z$$

или, если опять-таки объединить волны всех направлений, для которых волновое число $\frac{1}{\lambda}$ лежит в интервале k, $k+dk$,

$$dn = 4\pi V k^2 dk,$$

где V — объем тела.

Смещение какой-либо частицы тела в заданном направлении под влиянием теплового движения может быть представлено в виде суммы смещений, соответствующих различным нормальным колебаниям,

$$\xi_x = \sum_k \xi_{xk} = \sum_k A_k e^{i(\omega_k t - kx)}. \tag{6}$$

Здесь индекс x — координата положения равновесия частицы в линейном случае, x, y — совокупность двух координат в плоскости и x, y, z — трех координат в пространстве. Аналогичным образом k обозначает обыкновенное число в первом случае, плоский вектор со слагающими k_x, k_y — во втором и пространственный вектор k_x, k_y, k_z — в третьем. Произведение их в общем случае представляет собой скалярное произведение соответствующих векторов. Величина ω_k представляет собой частоту колебаний и связана с k соотношением $\omega_k = vk$, где v — скорость распространения волн.

Для определения коэффициентов Фурье, т. е. амплитуд колебаний A_k, составим производную от (6) по времени, возведем ее в квадрат, точнее, умножим на комплексно-сопряженное выражение ξ_x^* и на массу одной частицы m и составим сумму подобных произведений для всех частиц. В результате получим удвоенное значение кинетической энергии частиц для колебаний рассматриваемого направления, т. е., ввиду равенства средней кинетической и средней потенциальной энергии, полную энергию тепловых колебаний. Эта энергия равна, следовательно,

$$W = \sum_x \frac{1}{2} m \dot{\xi}_x \dot{\xi}_x^* = \sum_x \sum_k \sum_{k'} \frac{1}{2} m \omega_k \omega_{k'} A_k A_{k'}^* e^{i(k'-k)x} =$$

$$= \frac{m}{2} \sum_k \sum_{k'} \omega_k \omega_{k'} A_k A_{k'}^* \sum_x e^{i(k'-k)x}.$$

Сумма $\sum\limits_x e^{i(k'-k)x}$ равна нулю, если $k \neq k'$, и числу частиц N, если $k=k'$. Таким образом, предыдущее выражение для W сводится к простой сумме

$$W = \frac{1}{2} mN \sum_k \omega_k^2 |A_k|^2 = \frac{1}{2} Mv^2 \sum_k k^2 |A_k|^2 \tag{6a}$$

(M — масса всего тела). Аддитивность W по отношению к различным нормальным колебаниям при неучете квантовых эффектов соответствует равномерному распределению тепловой энергии между ними. Обозначив

произведение абсолютной температуры на постоянную Больцмана через θ, имеем, следовательно,

$$\frac{1}{2} Mv^2k^2 |A_k|^2 = \theta. \tag{6b}$$

Отсюда видно, что амплитуды A_k обратно пропорциональны соответствующим волновым числам.

Перейдем к рассмотрению основного вопроса, нас интересующего, о флуктуациях расстояния между двумя частицами x и x' или о среднем значении квадрата их относительного смещения в данном направлении

$$\xi_{xx'} = \xi_x - \xi_{x'}$$

в зависимости от расстояния $(x-x')$ между их равновесными положениями. Умножая это выражение на комплексно-сопряженное, получим

$$|\xi_{xx'}|^2 = |\xi_x|^2 + |\xi_{x'}|^2 - \xi_x \xi^*_{x'} - \xi^*_x \xi_{x'}.$$

Нас интересует среднее значение этого выражения не только во времени, но и в пространстве, при заданном о т н о с и т е л ь н о м положении обеих частиц, точнее, их положений равновесия, т. е. при заданном значении (векторной) разности $x-x'=r$.

Полагая $x'=x-r$, мы должны, следовательно, просуммировать полученное выражение по всем значениям x (при $r=\text{const}$) и разделить на N. Мы получаем при этом, согласно (6),

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = 2\overline{|\xi_x|^2} - \frac{1}{N}\sum_x \sum_k \sum_{k'} [A_k A^*_{k'} e^{i(k'x'-kx)} + A^*_k A_{k'} e^{i(kx-k'x')}] =$$

$$= 2\overline{|\xi_x|^2} - \frac{1}{N}\sum_k \sum_{k'} A_k A^*_{k'} e^{-ik'r} \sum_x e^{i(k'-k)x} - \frac{1}{N}\sum_k \sum_{k'} A^*_k A_{k'} e^{ik'r} \sum_x e^{i(k-k')x},$$

или, так как $\sum_k e^{\pm i(k'-k)x} = 0$ при $k' \neq k$ и N при $k'=k$,

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = 2\overline{|\xi_x|^2} - 2\sum_k |A_k|^2 \cos kr,$$

т. е. окончательно, в связи с $\overline{|\xi_x|^2} = \sum_k |A_k|^2$,

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = 4\sum_k |A_k|^2 \sin^2\frac{kr}{2}. \tag{7}$$

Подставляя сюда выражение (6b) для $|A_k|^2$ и заменяя суммирование интегрированием, получаем следующие выражения.

1. Линейная модель (цепочка атомов):

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{8\theta L}{Mv^2} \int \frac{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\right)}{k^2} dk. \tag{7a}$$

2. Плоская решетка:

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{16\pi S\theta}{Mv^2} \int \frac{\overline{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\right)}}{k} dk. \tag{7b}$$

3. Пространственная решетка:

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{32\pi V\theta}{Mv^2} \int \overline{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\right)} dk. \tag{7c}$$

При этом во втором и третьем случаях величина $\overline{\sin^2\frac{kr}{2}}$ обозначает среднее значение $\sin^2\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}{2}$ для различных направлений вектора $\mathbf{k}$ по отношению к $\mathbf{r}$ при постоянной величине k.

Во всех трех случаях интегрирование по k можно производить от нуля до $k_{\max} \approx \frac{1}{2a}$.

В первом случае мы имеем, вводя в качестве переменной интегрирования величину $\frac{kr}{2} = U$,

$$\int_0^{k_{\max}} \frac{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\right)}{k^2} dk = \frac{r}{4} \int_0^{\frac{rk_{\max}}{2}} \frac{\sin^2 U}{U^2} dU.$$

При $r \gg a$, т. е. при $k_{\max} r \gg 1$, верхний предел можно заменить бесконечностью, так что получаем

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \text{const} \cdot r,$$

т. е. результат Принса, найденный выше элементарным образом.

Во втором случае имеем, обозначая угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{r}$ через φ,

$$\overline{\sin^2\left(\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}{2}\right)} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2\left(\frac{kr}{2}\cos\varphi\right) d\varphi$$

и, следовательно,

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{16\pi S\theta}{Mv^2} \frac{1}{2\pi} \int_0^{rk_{\max}} \frac{dk}{k} \int_0^{2\pi} \sin^2\left(\frac{kr}{2}\cos\varphi\right) d\varphi.$$

Этот интеграл не берется в конечном виде. Нетрудно, однако, определить его приближенным образом, заменяя $\overline{\sin^2\left(\frac{kr}{2}\cos\varphi\right)}$ через $\left(\frac{kr}{2}\right)^2\overline{\cos^2\varphi} = \frac{1}{8}k^2r^2$ при $\frac{kr}{2} < \frac{\pi}{2}$ и через $\frac{1}{2}$ при $\frac{kr}{2} > \frac{\pi}{2}$.

В результате получаем

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{\pi^3 S\theta}{Mv^2} + \frac{8\pi S\theta}{Mv^2}\ln\frac{rk_{\max}}{\pi}.$$

Таким образом, при больших значениях r это выражение возрастает логарифмически в согласии с результатом, полученным Пайерлсом.

Наконец, в третьем случае получаем:

$$\overline{\sin^2\left(\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}{2}\right)} = \frac{1}{2}\left[1 - \overline{\cos(kr\cos\varphi)}\right],$$

где φ — угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{r}$, или, так как

$$\overline{\cos(kr\cos\varphi)} = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1}\cos(krz)\,dz = \frac{\sin kr}{kr},$$

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{16\pi V\theta}{Mv^2}\left[k_{\max} - \frac{1}{r}\int_0^{rk_{\max}}\frac{\sin U}{U}\,dU\right].$$

При $k_{\max}r \gg 1$ эта формула переходит в

$$\overline{|\xi_{xx'}|^2} = \frac{16\pi V\theta}{Mv^2}\left[k_{\max} - \frac{\pi}{r}\right] \approx \frac{16\pi V\theta}{Mv^2}k_{\max},$$

т. е. $\overline{|\xi_{xx'}|^2}$ оказывается практически не зависящим от r. Нетрудно убедиться, что при этом $\overline{|\xi_{xx'}|^2}$ имеет то же самое численное значение, которое получается из элементарной теории для тепловых колебаний отдельного атома, связанного с положением равновесия силой, пропорциональной расстоянию.

В своей работе по термодинамической теории плавления Л. Д. Ландау [28] пытается, следуя Пайерлсу, доказать невозможность существования одномерных и двухмерных кристаллических решеток. При этом, упрощая соображения Пайерлса, Ландау ограничивается вычислением средних значений квадрата абсолютного смещения одного из атомов из соответствующего положения равновесия, т. е. величины

$$\overline{|\xi_x|^2} = \sum_k A_k A_k^*.$$

[28] Ср.: ЖЭТФ, 7, 627, 1937.

Полагая здесь $|A_k|^2 \sim \frac{1}{k^2}$, согласно (6b), и заменяя суммирование интегрированием от 0 до k_{max}, Ландау получает конечное значение $\overline{|\xi_x|^2}$ в случае пространственной решетки и бесконечно большое — в случае плоской и линейной решетки, откуда и делается вывод о невозможности существования одномерных и двухмерных кристаллов.

Вывод этот получается в результате замены суммирования интегрированием по k с нижним пределом нуль. В трехмерном случае это не приводит к ошибке, так как подынтегральная функция $A_k^2 \cdot 4\pi k^2$ сохраняет конечное значение при $k \to 0$. В двухмерном же и одномерном случаях сумма $\sum_k |A_k|^2$, имеющая, очевидно, конечное значение, заменяется совершенно незаконным образом расходящимся интегралом вида $\int_0^{k_{max}} \frac{dk}{k}$ или $\int_0^{k_{max}} \frac{dk}{k^2}$.

Расходимость этих интегралов непосредственно связана с возрастанием (линейным или логарифмическим) квадратов относительных смещений разных атомов с увеличением расстояния между их равновесными положениями. Этот результат, однако, не только не доказывает невозможности существования линейных или двухмерных решеток, образованных правильным распределением этих равновесных положений, при $T > 0$, но, наоборот, предполагает их существование. Из него вытекает лишь то обстоятельство, что рассеяние рентгеновых лучей подобными решетками должно иметь относительно диффузный характер, сходный с тем, который обусловливается обычными — трехмерными — жидкостями.[29]

С экспериментальной точки зрения вопрос обстоит так же ясно, как и с теоретической. Плоские сетки встречаются в большом количестве кристаллов со сложным строением, например в графите. Правда, эти плоские сетки слабо связаны друг с другом ван-дер-ваальсовскими силами. Однако последние вряд ли можно считать ответственными за стабилизацию связываемых ими плоских решеток. Что касается линейных (одномерных) кристаллов, то в природе они также существуют в виде линейных макромолекул разных высокополимерных веществ типа каучука (см. гл. VIII).

Нарушения правильности в их строении сводятся при этом, как мы увидим ниже (гл. VIII), к изгибанию линейных макромолекул, в виде которых подобные кристаллы реализуются в природе.

---

[29] Ф. Блохом и вслед за ним рядом других авторов было показано, на основе аналогичных соображений, что ферромагнетизм возможен только в трехмерных решетках. Я полагаю, что это заключение столь же ошибочно, как и точка зрения Ландау о невозможности существования одно- или двухмерных кристаллов.

§ 5. Зависимость структуры жидкости от свободного объема; теория Кирквуда

Возвращаясь к вопросу о структуре жидкостей, мы должны прежде всего констатировать, что основным фактором, обусловливающим ее, является не температура, а объем. Этот факт непосредственно вытекает из того обстоятельства, что в точке плавления жидкость отличается от кристалла лишь бо́льшим объемом. Избыточный объем, называемый обычно «свободным объемом» жидкости, и создает тот «простор», который обеспечивает индивидуальную подвижность частиц жидкости и тем самым ее текучесть, а также является предпосылкой для отклонений частиц от правильного относительного расположения, имеющего место в кристалле.

Этому на первый взгляд противоречит тот факт, что при высоких давлениях и, соответственно, высоких температурах удельный объем жидкости может быть меньше, чем удельный объем того же вещества в кристаллическом состоянии при обычных давлениях и температурах. Влияние повышения температуры может, следовательно, скомпенсировать влияние уменьшения объема. Это обстоятельство можно, однако, примирить с предыдущей точкой зрения, если не приписывать частицам неизменных размеров, но учитывать возможность некоторого сжатия их при сближении друг с другом. Такое сжатие, обусловленное переходом кинетической энергии теплового движения в потенциальную энергию сил отталкивания, должно возрастать с повышением температуры при постоянном объеме жидкости и тем самым как бы увеличивать ее свободный объем за счет сокращения собственного объема частиц.

В своей работе 1927 г. Принс и Цернике пытались свести структурную диффузию в жидкостях к их избыточному объему по отношению к кристаллу; позже, однако, Принс стал на заведомо неправильную, чисто «температурную» точку зрения, которая была рассмотрена нами выше.[30]

Влияние свободного объема на степень беспорядка в расположении частиц легче всего выяснить на примере одномерной системы, которая в этом случае не отличается существенным образом от трехмерной. Для простоты мы допустим сначала, что частицы не притягивают друг друга, но ведут себя как абсолютно твердые шарики определенного диаметра a_0. Правильное их расположение в твердом или кристаллическом состоянии обеспечивается тем, что они (например, под влиянием внешнего давления) непосредственно соприкасаются друг с другом, образуя в одномерном случае цепочку, в которой их центры отстоят друг от друга на одно и то же расстояние a_0. Если общее число их равно N, то длина цепочки при таких условиях $L_0=Na_0$.

---

[30] J. Prins, F. Zernike, Z. Phys., 41, 184, 1927; см. также: J. Prins, Z. Phys., 56, 617, 1929; Naturwissenschaften, 19, 435, 1931.

Представим себе теперь, что общая длина цепочки увеличена нами до L, так что на каждую частицу приходится длина $\frac{L}{N}=a>a_0$. Если бы частицы оставались при этом расположенными правильно, т. е. так, чтобы центры их находились на расстоянии a друг от друга, то между соседними частицами существовал бы зазор $\Delta a=a-a_0$. Этот зазор соответствует «свободному объему», приходящемуся на одну частицу, а его произведение на N, т. е. разность $L-L_0$, соответствует свободному объему всей системы (в рассматриваемом случае следует, конечно, говорить не об объеме, а о длине).

Предположим, что частицы благодаря, например, тепловому движению принимают всевозможные конфигурации на прямой, вдоль которой расположены их центры, при одном лишь ограничительном условии сохранения их последовательности, выражаемом неравенствами

$$x_1<x_2<\ldots<x_N,$$

где x_i обозначает координату i-той частицы, т. е. расстояние ее в положительном направлении оси x от начальной точки $x=0$. Мы предположим, что в этой точке находится центр неподвижной начальной частицы, так что $x_1\geqslant a_0$. Аналогичные неравенства

$$x_s-x_{s-1}\geqslant a_0 \quad (s=1,\ 2,\ \ldots,\ N-1)$$

относятся ко всем остальным парам частиц; последнюю, N-ю, частицу мы также будем считать закрепленной неподвижно в точке $x_N=L$.

При таких упрощающих предположениях задача о вероятном распределении частиц по отношению к одной из них (например, начальной), т. е. об определении функции $g(r)$, которую мы рассматривали выше и которая в одномерном случае совпадает с функцией $\rho(r)$, может быть решена элементарным образом с помощью того же метода, которым в теории Клаузиуса или Смолуховского решается вопрос о распределении длин свободных пробегов частиц газа.

Мы рассмотрим сначала эту задачу в еще более упрощенной форме, соответствующей исчезающе малым размерам частиц ($a_0=0$). При таких условиях вероятность нахождения одной из них на отрезке x прямой L, независимо от положения этого отрезка и расположения всех остальных частиц, равна отношению $\frac{x}{L}$. Вероятность того, что ни одна из частиц не окажется в этом отрезке, равна $\left(1-\frac{x}{L}\right)^N=\left(1-\frac{x}{aN}\right)^N$. При $N\to\infty$ и $a=\mathrm{const}$ это выражение превращается в известное выражение Клаузиуса $e^{-\frac{x}{a}}$; его можно трактовать как вероятность того, что в пределах расстояния x от какой-либо начальной частицы ($i=0$) не окажется никакой другой частицы при среднем расстоянии a между ними.

Аналогичным образом для вероятности обнаружения n частиц в пределах отрезка x получается выражение

$$P_n = \frac{N(N-1)\ldots(N-n+1)}{1\cdot 2\cdot \ldots \cdot n}\left(\frac{x}{aN}\right)^n\left(1-\frac{x}{aN}\right)^{N-n}, \tag{8}$$

которое в пределе $N \to \infty$ переходит в известное выражение теории Смолуховского

$$P_n = e^{-\frac{x}{a}}\frac{1}{n!}\left(\frac{x}{a}\right)^n. \tag{8a}$$

Сумма ряда $\sum\limits_{n=0}^{\infty} P_n$ равна 1, как, конечно, и должно быть по самому смыслу этой величины. Максимум выражения (8) получается при $x=an$, т. е. $n=\frac{x}{a}$, что соответствует среднему числу n частиц, приходящемуся на отрезок x, или средней длине отрезка x, на которую приходится n частиц. Полагая $x=na+\xi$ и считая ξ величиной, малой по сравнению с $x=na$, имеем при $n \gg 1$

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = \left(n+\frac{\xi}{a}\right)^n = n^n\left(1+\frac{\xi}{na}\right)^n = n^n e^{\frac{\xi}{a}-\frac{\xi^2}{2na^2}},$$

так как

$$\ln\left(1+\frac{\xi}{an}\right)^n = n\ln\left(1+\frac{\xi}{an}\right) \approx n\left(\frac{\xi}{an}-\frac{\xi^2}{2a^2n^2}\right).$$

С другой стороны, согласно формуле Стирлинга, $n! = \sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n$. Таким образом, при указанных условиях формула (8) сводится к формуле Гаусса

$$P_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{\xi^2}{2na^2}}, \tag{8b}$$

причем ширина максимума распределения $\sqrt{\overline{\xi^2}}$ оказывается равной $a\sqrt{n}$, т. е. пропорциональной квадратному корню из среднего расстояния n-й частицы от исходной. Этот результат совпадает с тем, который получил Принс, исходя из рассмотрения тепловых флуктуаций в расположении упруго связанных частиц. Заметим, что в нашем случае средняя квадратичная флуктуация $\sqrt{\overline{\xi^2}}$ от температуры совершенно не зависит.

Сумма выражений (8a) для последовательных значений n от 0 до k

$$Q_{k+1}(x) = \sum_0^k P_n = e^{-\frac{x}{a}} \sum_{n=0}^{k} \frac{1}{n!}\left(\frac{x}{a}\right)^n$$

может быть интерпретирована в рассматриваемом нами случае непротяженных частиц как вероятность того, что $(k+1)$-я частица находится от нулевой на расстоянии $\geqslant x$. Отсюда следует, что вероятность $R_{k+1}dx$ нахождения $(k+1)$-й частицы в промежутке между x и $x+dx$ равна $-\frac{dQ_{k+1}}{dx}dx$, т. е. что

$$R_{k+1} = -\frac{dQ_{k+1}}{dx}$$

или, согласно определению Q_{k+1},

$$R_{k+1}(x) = \frac{P_k(x)}{a}.$$

Вероятность gdx обнаружения в интервале между x и $x+dx$ какой-нибудь частицы, будь то первая, вторая, n-я и т. д., равна произведению dx на сумму этих выражений для всех значений k от 0 до ∞, т. е. $\frac{dx}{a}$, откуда следует $g=\frac{1}{a}$ в соответствии с тем обстоятельством, что a представляет собой расстояние, на которое в среднем приходится одна частица.

Мы можем теперь вернуться к задаче о распределении вдоль прямой $N \to \infty$ частиц конечных размеров $(a_0 > 0)$. Относящаяся к этому случаю формула для P_n может быть получена из (8a) простой заменой a на $\Delta a = a - a_0$ и x на $x - a_0(n+1)$, т. е. на ту часть отрезка x, которая образована свободными промежутками между частицами, включая нулевую, и с учетом $(n+1)$-й, центр которой должен лежать вне этого отрезка. Мы имеем, таким образом,

$$P_n(x) = \frac{1}{n!}\left[\frac{x - a_0(n+1)}{\Delta a}\right]^n e^{-\frac{x-a_0(n+1)}{\Delta a}}, \tag{9}$$

причем $x \geqslant a_0 n$. Максимум этого выражения получается при $x - a_0(n+1) = \Delta a \cdot n$, т. е. $x = an + a_0$, и соответствует равномерному распределению частиц вдоль отрезка $an + a_0$ на равном расстоянии a друг от друга (добавка a_0 представляет собой поправку на концевые эффекты). При $n \gg 1$ предыдущая формула может быть заменена гауссовской

$$P_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} e^{-\frac{(x-an)^2}{2n(\Delta a)^2}}, \tag{9a}$$

причем ширина максимума оказывается в этом случае равной $\Delta a\sqrt{n}$.

Для получения вероятности $Q_{k+1}(x)$ нахождения центра $(k+1)$-й частицы на расстоянии $\geqslant x$ от нулевой необходимо учесть то обстоятельство, что при наличии в пределах отрезка x центров $n < k$ частиц центр $(k+1)$-й частицы должен находиться на расстоянии, превышающем x по крайней мере на $(k-n)a_0$. Мы имеем, следовательно, вместо (8b)

$$Q_{k+1}(x) = \sum_{n=0}^{k} P_n[x - a_0(k-n)],$$

т. е., согласно (9),

$$Q_{k+1}(x) = \sum_{n=0}^{k} \frac{1}{n!} \left[\frac{x - a_0(k+1)}{\Delta a} \right]^n e^{-\frac{x-a_0(k+1)}{\Delta a}}, \tag{9b}$$

откуда получаем

$$R_{k+1}(x) = -\frac{dQ_{k+1}}{dx} = \frac{1}{\Delta a} P_k[x - a_0(k+1)]. \tag{9c}$$

Для определения функции плотности $g(x)$ мы должны просуммировать эти выражения по всем значениям k, для которых удовлетворяется условие $a_0(k+1) < x$. В частности, например, при $x < a_0$ мы имеем $g=0$; далее, в промежутке $a_0 \leqslant x \leqslant 2a_0$

$$g(x) = \frac{e^{-\frac{x-a_0}{\Delta a}}}{\Delta a},$$

а в промежутке $2a_0 \leqslant x \leqslant 3a_0$

$$g(x) = \frac{e^{-\frac{x-a_0}{\Delta a}}}{\Delta a} + \frac{x - 2a_0}{\Delta a} e^{-\frac{x-2a_0}{\Delta a}}$$

и т. д. Результирующее распределение представлено графически на рис. 22. Оно отличается от того, которое получается, например, у Принса путем применения гауссовского закона, начальным максимумом в точке $x=a_0$.[31]

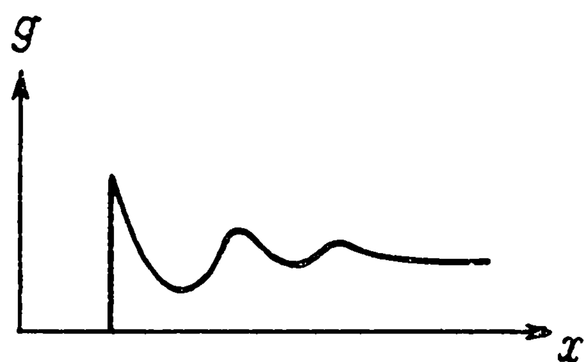


Рис. 22.

Обобщение полученного результата на трехмерный случай было дано в 1939 г. Кирквудом,[32] который попытался определить функцию $\rho(r)$ в зависимости от объема и температуры из общих принципов статистической механики, не прибегая к каким-либо модельным представлениям и не исходя из какого бы то ни было правильного расположения частиц. Последние трактуются им как твердые шарики с диаметром a_0 (так же как в изложенном выше расчете для одномерного случая), причем, однако, учитывается возможность существования сил взаимного притяжения между ними.

Изложению работы Кирквуда мы предпошлем следующие замечания.

---

[31] Подобный максимум проистекает от того, что силы отталкивания между частицами заменены нами их «твердостью», т. е. абсолютной непроницаемостью друг для друга.

[32] J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 919, 1939.

1. Минимальный объем тела, образуемого рассматриваемыми частицами, V_0 соответствует компактной упаковке их в кубическую гранецентрированную или гексагональную кристаллическую решетку, причем каждая частица соприкасается со своими двенадцатью соседями. Таким образом, единственным возможным типом строения тела при минимальном объеме (т. е. достаточно высоком давлении) является, независимо от температуры и величины сил молекулярного сцепления, правильная кристаллическая структура компактно упакованного типа.

2. При увеличении разности $V-V_0$ возможно постепенное увеличение степени беспорядка в расположении частиц. Следует ожидать, однако, что при достаточной малости по сравнению с V_0 свободный объем тела $V-V_0$ может распределяться в нем лишь в виде отдельных дырок, наличие которых не только не исключает дальнего порядка, связанного с существованием кристаллической решетки, но, наоборот, предполагает его. Если из недр кучи дробинок, компактно упакованной внешним давлением в кубическую или гексагональную решетку, извлечь одну дробинку, освободив тем самым объем $V-V_0$ порядка a_0^3, то образуемая частицами решетка сохранится с одним локализованным изъяном в виде дырки, способной (например, при тряске) перемещаться по всему объему. Такое положение вещей сохранится при извлечении нескольких дробинок из кучи до тех пор, пока число созданных таким образом дырок, или «атомов пустоты», не достигнет определенной доли, например, нескольких процентов от общего числа частиц. Лишь после этого решетка сможет «рухнуть» и связанный с ней дальний порядок исчезнуть. При этом поглощенная телом пустота $V-V_0$ распределится в нем не в виде отдельных атомов, а более или менее непрерывным образом. Минимальный объем, при котором может исчезнуть дальний порядок в теле, т. е. при котором оно может существовать в виде аморфной массы, мы обозначим через V^*. При $V=V^*$ в расположении частиц должна сохраниться еще значительная степень ближнего порядка того же типа, что и исчезнувший дальний порядок. С дальнейшим возрастанием V этот ближний порядок должен в свою очередь уменьшаться и совершенно исчезнуть, когда V станет в несколько раз больше V_0.

3. Силы сцепления между частицами могут играть при этих перемещениях троякую роль. Во-первых, будучи до известной степени эквивалентными внешнему давлению, они могут задержать процесс аморфизации тела или его плавления при повышении температуры (и заданном внешнем давлении). Во-вторых, они обусловливают у получающейся при плавлении жидкости сохранение упругости объема и ф о р м ы (маскируемой текучестью). И, наконец, в-третьих, при низких температурах они обусловливают стремление частиц жидкости сблизиться друг с другом. Это обстоятельство должно препятствовать их равномерному распределению при возрастании объема и приводить к дальнейшему усилению тех местных флуктуаций плотности, которые существовали бы в отсутствие сил сцепления. Кроме того, оно должно обусловливать неустойчивость

состояний, связанных с сильным всесторонним растяжением, и приводить к разрыву тела, твердого или жидкого, еще до достижения теоретического предела прочности.

Положим, следуя Кирквуду,

$$\rho(r)=\rho_0 e^{-\frac{W(r)}{kT}}, \tag{10}$$

где ρ_0 — среднее значение плотности, которое в дальнейшем мы примем за единицу, а $W(r)$ — средняя работа, которую нужно затратить для того, чтобы сблизить центры двух частиц на расстояние r, не в пустоте, конечно, а внутри рассматриваемого тела (при $r=\infty$, $W=0$ и $\rho=1$).

Центр второй частицы может быть помещен в некоторой точке O' на расстоянии r от центра первой частицы O только в случае, если для этой частицы было предварительно освобождено место, т. е. создана сферическая полость с объемом $\omega=\frac{4\pi}{3}a_0^3$ и центром в O'. Обозначим работу, необходимую для создания подобной полости, через $U(r)$, значение этой работы при $=\infty$ — через U_0 и, наконец, работу сил притяжения при переходе второй частицы из бесконечности в точку O' —через $\chi(r)$. Работу $W(r)$ можно при этом выразить формулой

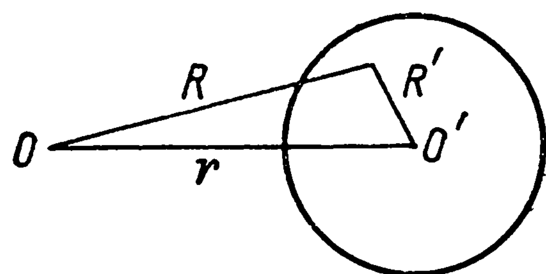


Рис. 23.

$$W(r)=U(r)-U_0+\chi(r). \tag{10a}$$

Обозначим далее через $p(r)$ вероятность того, что центр одной из $N-2$ частиц (кроме рассматриваемых двух) лежит в полости ω, окружающей точку O'. Вероятность того, что ни одна из них не попадет в эту полость, так что последняя останется доступной для «второй» частицы, равна, следовательно, $1-p(r)$.

Согласно закону Больцмана, по определению работы $U(r)$ имеем:

$$1-p(r)=e^{-\frac{U(r)}{kT}}. \tag{11}$$

Отсюда следует, согласно (10) и (10a),

$$\rho(r)=\frac{1-p(r)}{1-p_0}e^{-\frac{\chi(r)}{kT}}, \tag{11a}$$

где p_0 — значение p при $r=\infty$, так что $1-p_0=e^{-\frac{U_0}{kT}}$. С другой стороны, из определения ρ следует, что вероятность $p(r)$ должна быть пропорциональна интегралу $\int\limits_{(\omega)}\rho(r)\,dV$, распространенному по объему полости ω. Учи-

тывая то обстоятельство, что в этой полости могут оказаться центры нескольких частиц (до 12), Кирквуд полагает

$$p(r) = \text{const}\,[1 + \eta(r)] \int\limits_{(\omega)} \rho\, dV,$$

где $\eta(r)$ — некоторая поправка, стремящаяся к нулю при $r \to \infty$. Замечая, что в этом случае интеграл сводится к ω, мы можем переписать предыдущую формулу в виде

$$p(r) = p_0[1 + \eta(r)] - \frac{1}{\omega} \int\limits_{(\omega)} \rho(r)\, dV. \tag{12}$$

Подставляя это выражение в (11а), приходим к следующему интегральному уравнению для функции $\rho(r)$:

$$\rho(r) = \frac{e^{-\frac{\chi(r)}{kT}}}{1 - p_0} \{1 - p_0[1 + \eta(r)]\} \frac{1}{\omega} \int\limits_{(\omega)} \rho(r)\, dV. \tag{13}$$

Фигурирующий здесь объемный интеграл может быть приведен к простому с помощью биполярных координат с центрами в точках O и O'. Обозначая расстояние элемента объема dV от O и O' через R и R', получим (фис. 23)

$$\int\limits_{(\omega)} \rho(r)\, dV = \frac{2\pi}{r} \int\limits_{r-a}^{r+a} \int\limits_{|r-R|}^{a} \rho(r) RR' dR dR' =$$

$$= -\frac{\pi}{r} \int\limits_{r-a}^{r+a} [(r-R)^2 - a^2] R\rho(r)\, dR = \omega - \frac{\pi a^3}{x} \int\limits_{-\infty}^{+\infty} K(x-s)\,\varphi(s)\, ds,$$

где

$$x = \frac{r}{a}, \quad s = \frac{R}{a},$$

$$\frac{1}{x}\varphi(x) = \begin{cases} \rho(r) - 1 & \text{при } x > 1, \\ -1 & \text{при } 0 < x < 1, \end{cases}$$

$$K(x-s) = \begin{cases} (x-s)^2 - 1 & \text{при } |x-s| < 1 \\ 0 & \text{при } |x-s| > 1. \end{cases}$$

Полагая далее

$$f(x) = x\left[e^{-\frac{\chi}{kT}}\left(1 - \frac{1}{3}\eta\lambda\right) - 1\right],$$

$$\lambda = \frac{3p_0}{1 - p_0} = 3\left(e^{-\frac{U_0}{kT}} - 1\right),$$

можно переписать уравнение (13) следующим образом:

$$\varphi(x) = f(x) + \frac{\lambda}{4}(1+\eta)\, e^{-\frac{\chi}{kT}} \int_{-\infty}^{+\infty} K(x-s)\,\varphi(s)\,ds, \qquad (13a)$$

или, в приближенной форме,

$$\varphi(x) = f(x) + \frac{\lambda}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} K(x-s)\,\varphi(s)\,ds, \qquad (13b)$$

поскольку при $r \to \infty$ $\eta \to 0$ и $\chi \to 0$; в этом же приближении

$$f(x) = -x\left(\frac{1}{3}\lambda\eta + \frac{\chi}{kT}\right).$$

Заметим, что $f(x)$ имеет смысл лишь при $x > 1$, а искомая функция $\varphi(x)$ — только при $x > 0$.

Для удобства решения положим, в порядке определения,

$$\varphi(-x) = \varphi(x) \text{ и } f(-x) = f(x).$$

Далее представим эти функции в виде интегралов Фурье:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} L(u)\, e^{-iux} du, \quad f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} l(u)\, e^{-iux} du,$$

где

$$L(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x)\, e^{iux} dx, \quad l(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x)\, e^{iux} dx.$$

Подставляя предыдущее выражение в приближенное уравнение (13b), получаем

$$\frac{l(u)}{L(u)} = 1 - \frac{\lambda}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} K(t)\, e^{iut} dt$$

или, полагая $iu = z$ и $\frac{l(u)}{L(u)} = F(z)$,

$$F(z) = 1 + \frac{\lambda}{z^3}(z \operatorname{ch} z - \operatorname{sh} z). \qquad (14)$$

Если в интеграле Фурье для $\varphi(x)$ заменить $L(u)$ через $\frac{l(u)}{F(z)} = \frac{l(-iz)}{F(z)}$, то в предположении аналитичности $l(-iz)$ в правой полуплоскости и

стремления к нулю выражения $\frac{zl(-iz)}{F(z)}e^{-z}$ при $|z| \to \infty$ получаем методом вычетов при $x > 1$

$$\varphi(x) = \sum_n A_n e^{-z_n x}, \quad (x > 1), \tag{15}$$

где

$$A_n = -\sqrt{2\pi}\,\frac{l(-iz_n)}{F'(z_n)}, \tag{15a}$$

где z_n — корни уравнения $F(z)=0$ вида $z_n=a_n \pm i\beta_n$ (попарно сопряженные).

Мы имеем, следовательно, в первом приближении, т. е. ограничиваясь одним лишь членом ряда (15), соответствующим наименьшему значению $|z_n|$,

$$\rho(x) - 1 \approx \frac{A}{x} e^{-\alpha x} \cos(\beta x + \delta). \tag{16}$$

При этом «амплитуду» A и «фазу» δ можно вычислить, не имея явного выражения для функции $f(x)$, из условий

$$\rho(a) = 0 \quad \text{и} \quad \int_0^\infty [\rho(r) - 1]\, r^2 dr = \frac{a^3}{3},$$

которые дают

$$A = -\sqrt{1+\mathrm{tg}^2\delta}; \quad \mathrm{tg}\,\delta = \frac{(\alpha^2+\beta^2)^2 + 3\,[\alpha(\alpha^2+\beta^2) + \alpha^2 - \beta^2]}{3\,[\beta(\alpha^2+\beta^2) + 2\alpha\beta]}.$$

Формула (16) описывает распределение плотности примерно того типа, который вытекает из рентгенограмм жидкостей. Затухание колебаний плотности с возрастанием x, определяемое вещественной частью корня z, является характерным для отсутствия дальнего порядка и совпадает в общих чертах с тем, которое было найдено нами выше для одномерного случая (т. е. определяется показательной функцией клаузиусовского, а не гауссовского типа). Существенное отличие трехмерного случая от одномерного заключается в том, что решения рассматриваемого типа существуют в трехмерном случае лишь для таких значений параметра λ, которые меньше некоторого критического значения $\lambda^*=34.8$, тогда как при $\lambda > \lambda^*$ корни уравнения $F(z)=0$ оказываются чисто мнимыми и это соответствует такому распределению плотности, которое характеризует наличие дальнего порядка, т. е. кристаллической структуры. При компактной упаковке частиц работа U_0 образования полости ω должна была бы, по Кирквуду, равняться бесконечности, т. е. $p_0=1$, и, следовательно, $\lambda=\infty$. При $\lambda=35$ $1 - p_0 = -\frac{3}{38}$. Эту величину можно, по-видимому, рассматривать как

минимальное значение свободного объема системы шариков, отнесенное к объему, приходящемуся в среднем на один из них, при котором становится возможным их равномерное распределение, лишенное дальнего порядка. Минимальное увеличение объема при плавлении должно, следовательно, составлять около 8%. Этот результат находится в удовлетворительном согласии с опытными данными.

Согласно формуле $1-p_0=e^{-\frac{U_0}{kT}}$, предыдущему значению $1-p_0$ соответствует $\frac{U_0}{kT}=2.4$. Совпадение этого значения с отношением скрытой теплоты плавления к температуре плавления, умноженной на k (правило Троутона), следует, вероятно, считать случайным, ибо работа образования полости ω в жидкости ни в какой связи с теплотой плавления не находится.

Изложенная теория не может считаться окончательным решением вопроса о структуре простых жидкостей и о механизме плавления, так как рассуждения Кирквуда содержат ряд допущений и упрощений, которые ставят под сомнение физический смысл полученных результатов. Построение более строгой и точной теории, основанное на гиббсовском законе распределения частиц тела по всевозможным конфигурациям, оказалось возможным до сих пор лишь для линейного случая. Так как эта теория, представляющая собой обобщение той, которая уже была изложена в начале данного параграфа, имеет только иллюстративный интерес и совершенно не задевает основного вопроса об увеличении объема при плавлении, то излагать ее здесь мы не будем.

Следует заметить, что, согласно уравнению Гиббса, функция относительной плотности $\rho(\mathbf{r})$ в самом общем случае может быть определена формулой

$$\rho(r_{1,2})=A\int\int\cdots\int e^{-U(r_1, r_2, \ldots)/kT}dV_3dV_4\ldots dV_N,$$

в которой интегрирование распространяется на все возможные конфигурации всех атомов, за исключением одной произвольно выбранной пары с фиксированным расстоянием между составляющими ее атомами. Интеграл, очевидно, не зависит от направления вектора $\mathbf{r}_{1,2}$, т. е. от абсолютных значений координат одного из двух партнеров, равно как и от полного числа атомов N, поскольку оно достаточно велико и полное значение объема V ему пропорционально.

Коэффициент A равен обратному значению интеграла

$$\int\int\ldots\int e^{-U/kT}dV_1dV_2\ldots dV_N,$$

распространенного на конфигурационное пространство всех атомов.

Другой способ определения функции $\rho(\mathbf{r})$, не включающий в себя интегрирование по конфигурационному пространству всех атомов (или всех, за исключением двух), основан на законе распределения Больцмана

$$\rho(\mathbf{r})=\rho_0e^{-W(r)/kT},$$

где $W(r)$ — средняя потенциальная энергия в точке P на расстоянии r от центра некоторого данного атома по отношению ко второму атому, который предполагается расположенным в P. Это среднее значение может быть определено как сумма потенциальной энергии $w(r)$, обусловленной первым атомом, и потенциальной энергии $w'(r)$ всех прочих $N-2$ атомов по отношению ко второму.

По определению ρ,

$$w'(r) = \int \rho(r')\, w(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\, dV'$$

с распространением интегрирования на все положения P' некоторого третьего атома с радиусом-вектором $\mathbf{r}'=\mathbf{OP}'$; $w(|\mathbf{r}'-\mathbf{r}|)$ представляет собой его потенциальную энергию по отношению ко «второму» атому в P, а ρ_0 — среднее (т. е. для $r=\infty$) значение ρ. Мы получаем, таким образом, следующее интегральное уравнение для функции плотности:

$$-kT \ln \frac{\rho(r)}{\rho_0} = w(r) + \int w(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)\, \rho(r')\, dV',$$

с дополнительным условием $\lim \rho(r) = \rho_0$ для $\rho \to \infty$.

Этот метод сведения задачи об относительном распределении большого числа атомов к интегральному уравнению аналогичен использованному Кирквудом. Однако последнее уравнение представляет собой более строгую постановку задачи, нежели кирквудовское уравнение (13b). К сожалению, решение строгого уравнения весьма затруднительно ввиду его нелинейности.

Пример его решения для случая атомной цепочки с очень своеобразным выражением для функции потенциальной энергии $w(r)$ недавно был рассмотрен Эффордом и Вигнером.[33]

§ 6. Уравнение состояния кристаллических тел и плавление

В предыдущем параграфе мы рассмотрели вопрос об объеме как факторе, определяющем кристаллическое или аморфное строение тела, практически вне зависимости от сил сцепления, действующих между его частицами. В теории Кирквуда эти силы учитываются лишь косвенным образом и могли бы быть полностью заменены внешним давлением. Таким образом, в трактовке Кирквуда жидкость рассматривается, в сущности говоря, как сильно сжатый газ или, если угодно, как вещество, находящееся выше критической температуры и могущее тем не менее перейти в кристаллическое состояние при достаточно сильном сжатии (§ 1).

Такая трактовка представляется мало пригодной для описания свойств твердых и жидких тел и процесса плавления при обычных давлениях и не слишком высоких температурах. В этом случае основную роль играют

[33] C. W. Ufford and E. P. Wigner, Phys. Rev., 61, 524, 1942.

именно силы сцепления, преодоление которых обусловливается тепловым движением и облегчается увеличением объема, которое в свою очередь зависит от теплового движения.

В § 1 было указано, что при увеличении объема тела примерно на 50% (по сравнению с минимальным объемом V_0, соответствующим $p=0$ и $T=0$) достигается предел его прочности. При этом модуль сжимаемости тела обращается в нуль (если не учитывать влияния теплового движения), т. е. тело становится абсолютно «мягким». Значительное «размягчение» кристаллического тела, выражающееся в увеличении его сжимаемости, должно иметь место при увеличении объема еще задолго до достижения объема V^*, соответствующего пределу прочности.

Ясно, что сохранение правильной кристаллической структуры возможно в этом случае лишь при условии снижения температуры по сравнению с обычной температурой плавления. В пределе $V=V^*$ температура плавления, точнее аморфизации, тела должна, очевидно, стремиться к абсолютному нулю.

При $T > 0$ тепловые колебания атомов могут приводить к локальным разрывам тела при таких объемах, которые еще весьма далеки от предельного значения V^*. Эти локальные разрывы, обусловленные тепловыми флуктуациями плотности тела, должны иметь временный характер, так как при сохранении целостности тела вокруг них они должны быстро вновь «залечиваться». В результате, однако, таких локальных и кратковременных разрывов правильное расположение атомов в узлах кристаллической решетки или связь их с этими узлами как положениями равновесия должна нарушаться в тем большей степени, чем выше температура и чем больше объем.

Следует помнить, что узлы кристаллической решетки не являются точками, определяемыми каким-либо внешним силовым полем и соответствующими каким-то «абсолютным» положениям равновесия атомов. Определяющее их поле — поле внутреннее, создаваемое самими атомами. Правильность в расположении последних является одновременно как причиной, так и следствием наличия этого внутреннего поля, характеризующего взаимодействие атомов друг с другом. Другими словами, эта правильность представляет собой «кооперативный эффект», уменьшение которого является фактором, облегчающим дальнейшее уменьшение правильности при наличии теплового движения.

Количественное оформление этой точки зрения затрудняется отсутствием адекватного определения степени порядка в расположении атомов тела. Наиболее естественно при этом исходить из рассмотрения смещения атомов из соответствующих узлов решетки. Пока смещения невелики, узлы решетки сохраняют за собой физический смысл истинных положений равновесия. По мере увеличения атомных смещений они должны все более и более утрачивать этот смысл, превращаясь в геометрические фикции. Обозначим через ζ' смещение атома по отношению к «соответствующему» узлу (независимо от того, является ли он фактическим

положением равновесия или нет), а через $f'\zeta'$ — среднюю величину силы, стремящейся вернуть его в этот узел, т. е. среднее значение проекции действительной силы, испытываемой атомом, на прямую, соединяющую его с рассматриваемым узлом. При совпадении всех узлов с положениями равновесия атомов f' принимает определенное значение f, характеризующее идеально правильную кристаллическую решетку. В общем случае f' естественно определить как произведение f на степень порядка η, которая в свою очередь может быть определена по формуле

$$\eta = 1 - \frac{\overline{\zeta'^2}}{a^2},$$

где a — постоянная решетки.

С другой стороны, поскольку сила $-f'\zeta'$ имеет упругий характер, можно положить

$$\frac{1}{2} f\overline{\zeta'^2} = \frac{1}{2} kT,$$

т. е.

$$\overline{\zeta'^2} = \frac{kT}{f'} = \frac{kT}{f\eta}.$$

Выражая $\overline{\zeta'^2}$ через η, получаем, таким образом, следующее уравнение для η:

$$\eta(1 - \eta) = \frac{kT}{fa^2},$$

совпадающее с уравнением (16а) гл. II. Температуру

$$T_0 = \frac{a^2 f}{4k}$$

можно при этом рассматривать как температуру ликвидации порядка в строении тела, т. е. как температуру плавления.

Этот результат был получен много лет назад Линдеманом, высказавшим предположение, что плавление кристалла наступает тогда, когда амплитуда тепловых колебаний составляет определенную долю γ постоянной решетки.[34] Это предположение выражается формулой

$$\overline{\zeta^2} = \frac{kT_0}{f} \leqslant (\gamma a)^2,$$

при $\gamma = \frac{1}{2}$ совпадающей с предыдущей. Несмотря на свое более чем сомнительное обоснование, формула Линдемана при надлежащем выборе коэффициента γ хорошо оправдывается на опыте для большого числа тел.

---

[34] F. A. Lindemann, Phys. Z., 11, 609, 1910. В теории Линдемана γ определяется из того условия, что соседние атомы, трактуемые как твердые шарики, сталкиваются друг с другом при смещении их в противоположные стороны на величину $\overline{\zeta'}$.

Коэффициент f связан с модулем сжимаемости тела K соотношением $K=\frac{f}{a}$. Таким образом, формула Линдемана при $\gamma=1$ может быть переписана в виде

$$T_0=\frac{Ka^3}{4k}=\frac{KV}{4R},$$

где $V=a^3N$ — атомный объем тела, а $R=kN$ — газовая постоянная, равная $8.2\cdot 10^7$. Полагая $K\approx 10^{11}$ и $V=10$, получаем для T_0 значение порядка нескольких тысяч, т. е. преувеличенное в несколько раз по сравнению с опытными данными.

Заметим, что «размягчение» решетки при увеличении объема, проявляющееся в уменьшении K, а следовательно, и f, должно приводить к понижению температуры плавления ввиду увеличения амплитуды тепловых колебаний при $T=\text{const}$. Это обстоятельство, правда также лишь качественным образом, правильно передается предыдущей формулой.

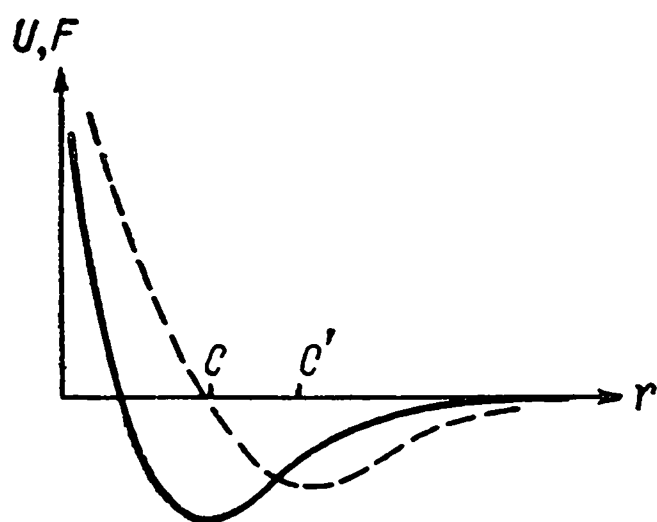


Рис. 24.

Более подробное исследование размягчения решетки с увеличением объема показывает, что оно является непосредственной причиной теплового расширения и при отличной от нуля температуре приводит к своеобразной неустойчивости кристаллической решетки, выражающейся в появлении минимума давления на изотерме $p(V)$ при определенном объеме, зависящем от температуры. Этот важный факт был установлен Герцфельдом и Гепперт-Майер в 1934 г.,[35] причем они попытались отождествить соответствующую точку с точкой плавления кристалла. Более правильная трактовка вопроса была дана мною в 1936 г.[36] В 1939 г. Борн [37] развил более общую теорию предела устойчивости кристаллов, страдающую, впрочем, тем же недостатком, что и теория Герцфельда—Гепперт-Майер (в теории Борна температура плавления определяется как такая температура, при которой обращается в нуль модуль сдвига кристалла).

Прежде чем изучать интересующий нас вопрос в общей форме, рассмотрим, как и в предыдущем параграфе, линейную модель кристалла, т. е. цепочку атомов, и начнем при этом с простейшего случая совокупности двух атомов.

Взаимная потенциальная энергия U как функция расстояния между атомами r имеет вид, изображенный на рис. 24 (сплошная кривая). Минимуму U в точке r_0, определяемой уравнением $\frac{dU}{dr}=0$, соответствует положе-

[35] K. Herzfeld and M. Göppert-Mayer, Phys. Rev., 40, 995, 1934.
[36] J. Frenkel, Acta Physicochimica URSS, 3, 633, 1935.
[37] M. Born, J. Chem. Phys., 7, 591, 1939.

ние равновесия. При небольших удалениях от последнего U может быть представлено приближенным образом в виде

$$U = U_0 + \frac{1}{2} f\xi^2 - \frac{1}{3} g\xi^3 \ldots, \tag{17}$$

где $\xi = r - r_0$, $f = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} > 0$, $g = -\frac{1}{2}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=r_0} > 0$.

Если в этом выражении сохранить лишь квадратичный член, то связи между атомами придается упругий характер, т. е. сила F, притягивающая один из них (например, правый) к положению равновесия по отношению к другому, оказывается линейной функцией расстояния $F = -\frac{dU}{d\xi} = -f\xi$. Под влиянием этой силы атомы могут совершать гармонические колебания малой амплитуды с частотой $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f}{m}}$, где $\frac{m}{2}$ — приведенная масса (равная половине массы одного атома). При этом среднее расстояние между атомами («длина» образуемой ими «цепочки») остается постоянным и равным r_0, так как среднее значение ξ обращается в нуль. Что же касается величины ξ^2, то ее среднее значение определяется равенством

$$\frac{1}{2} f\overline{\xi'^2} = \frac{1}{2} kT,$$

т. е. равно $\frac{kT}{f}$.

Если в выражении (17) сохранить кубический член, учитывающий то обстоятельство, что энергия возрастает медленнее с увеличением расстояния (по отношению к $r = r_0$), чем при его уменьшении, то для силы получается квадратичное выражение

$$F = -f\xi + g\xi^2. \tag{18}$$

Приравнивая среднее значение F нулю, получаем

$$\bar{\xi} = \frac{g}{f}\overline{\xi^2}.$$

Отсюда видно, что свободные нелинейные колебания одного из атомов по отношению к другому должны сопровождаться увеличением среднего расстояния между ними. В случае тепловых колебаний это увеличение представляет собой не что иное, как тепловое расширение.

Заменяя $\overline{\xi^2}$ его приближенным выражением $\frac{kT}{f}$, соответствующим $g = 0$, получаем

$$\bar{\xi} = \frac{g}{f^2} kT,$$

так что коэффициент теплового расширения $\alpha=\frac{1}{r_0}\frac{d\xi}{dT}$ оказывается равным

$$\alpha=\frac{1}{r_0}\frac{gk}{f^2}. \tag{18a}$$

Если на атомы действует постоянная внешняя растягивающая сила F_0, (которую мы будет представлять себе приложенной к правому атому, считая левый неподвижно закрепленным в нулевой точке), то при отсутствии тепловых колебаний расстояние между ними возрастает на величину ξ_0, определяемую уравнением

$$-f\xi_0+g\xi_0^2=F_0.$$

Положение равновесия смещается при этом из точки $C(r=r_0)$ в точку $C'(r=r_0+\xi_0)$, которой соответствует минимум полной энергии $U-F_0r$. Сила, испытываемая подвижным атомом при смещении его на расстояние ξ относительно исходного положения равновесия, т. е. на расстояние $\xi'=\xi-\xi_0$ относительно нового положения равновесия, равна сумме F_0 и выражения (18). Заменяя внешнюю силу ее выражением через ξ_0 и полагая $\xi=\xi_0+\xi'$, получаем

$$F+F_0=-f\xi'+2g\xi_0\xi'+g\xi'^2. \tag{19}$$

Если ξ' мало в сравнении с ξ_0, то это выражение сводится в первом приближении к

$$F+F_0=-f'\xi', \tag{19a}$$

где

$$f'=f-2g\xi_0. \tag{20}$$

Отсюда видно, что около смещенного положения равновесия атом может совершать гармонические колебания малой амплитуды с частотой

$$\nu'=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f'}{m}},$$

которая тем меньше, чем больше ξ_0, и при $\xi_0=\frac{f}{2g}$ обращается в нуль. Впрочем, при столь больших значениях ξ_0 предыдущие приближения становятся неприменимыми. В общем случае сколь угодно большой внешней силы F_0 смещенное положение равновесия $r=r_0'=r_0+\xi_0$ определяется уравнением $-\frac{dU}{dr}+F_0=0$, т. е.

$$F_0=+\frac{dU}{dr}=-F,$$

где F — внутренняя сила, обусловленная неподвижным атомом и изображенная пунктирной линией на рис. 24. Разлагая U в ряд по степеням разности $r-r_0'=\xi-\xi_0=\xi'$, получаем

$$U=U_0'+\frac{1}{2}f'\xi'^2-\frac{1}{3}g'\xi'^3,$$

где

$$U_0'=U_0-F_0r_0,\quad f'=\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0'},\quad g'=-\frac{1}{2}\left(\frac{d^4U}{dr^3}\right)_{r=r_0'},$$

как и раньше.

По мере приближения к точке перегиба на кривой $U(r)$, соответствующей максимуму силы притяжения F, коэффициент квазиупругой силы f' постепенно уменьшается, обращаясь в нуль в этой точке. Расстояние ее от C может быть легко вычислено, если известен точный вид функции $U(r)$; данное выше значение $\xi_0=\frac{f}{2g}$ может характеризовать его лишь по порядку величины.

Следует также обратить внимание на то обстоятельство, что с увеличением F_0, т. е. ξ_0, возрастает также и коэффициент теплового расширения $\alpha'=\frac{g'k}{r_0'f'^2}$, так как коэффициент g' остается положительным, стремясь к нулю лишь при $r\to\infty$.

Внутреннюю силу F, определяемую уравнением (18), обычно рассматривают как сумму упругой силы, характеризуемой первым членом, и силы «теплового давления», выражаемой вторым членом. Это тепловое давление представляет собой растягивающую силу, равную в первом приближении

$$p=\frac{g}{f}kT, \tag{21}$$

т. е. пропорциональную абсолютной температуре, так же как и в случае газов. С этой точки зрения средние размеры рассматриваемой нами двухатомной модели материального тела определяются равновесием между силой теплового давления, стремящейся расширить тело, и упругой силой. Сохранением этого равновесия при повышении температуры обусловлено и тепловое расширение.

Перейдем теперь от двухатомной модели материального тела к трехатомной. При этом оба крайних атома A_1 и A_2 мы будем считать неподвижными. Сила, испытываемая средним атомом A со стороны одного из них, например A_1, соответствует внутренней, а со стороны другого — внешней силе в предыдущей задаче. Впрочем, подобное соответствие получается лишь в случае, когда расстояние A_1A_2 значительно больше $2r_0$, так что кривая потенциальной энергии атома A в поле A_1 и A_2 имеет вид, изображенный на рис. 25, т. е. характеризуется двумя минимумами, в точках C_1 и C_2 ($C_1A_1=C_2A_2=r_0$), и максимумом посредине. При сбли-

жении обоих крайних атомов этот максимум постепенно понижается, совершенно исчезая в тот момент, когда точки D_1 и D_2, в которых потенциальная энергия A по отношению к A_1 и к A_2 в отдельности уменьшается несколько более чем вдвое, сливаются друг с другом. При дальнейшем сближении A_1 и A_2 результирующая потенциальная энергия изображается кривой рис. 26 с одним минимумом посредине. В момент исчезновения максимума, т. е. при $A_1A_2=A_1D_1+D_2A_2=2A_1D_1$, глубина этого минимума несколько больше U_0 — минимума энергии A по отношению к одному из соседей; при слиянии точек C_1 и C_2 $(A_1A_2=2r_0)$ она увеличивается до $2U_0$; дальнейшее сближение A_1 с A_2 приводит к быстрому уменьшению абсолютной глубины результирующего минимума, т. е. поднятию его

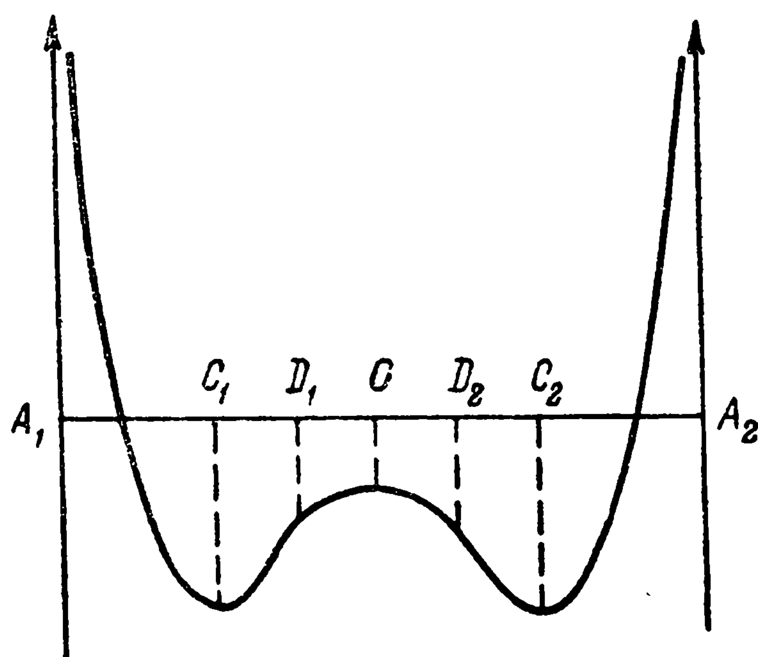


Рис. 25.

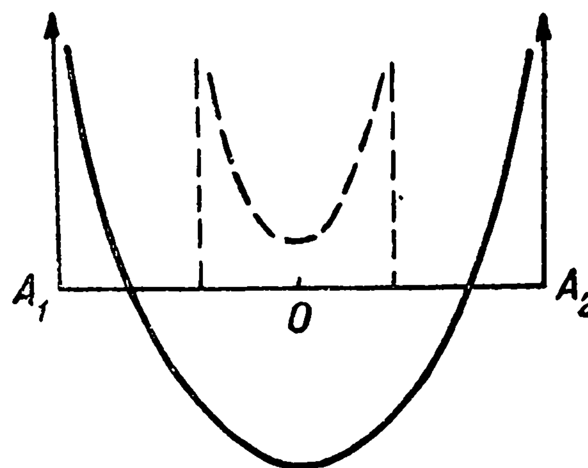


Рис. 26.

по отношению к оси абсцисс $(U=0)$, тогда как острота минимума монотонно возрастает (рис. 26, пунктирная линия).

Результирующая потенциальная энергия атома A по отношению к его соседям $W=U(r_1)+U(r_2)$ представляет собой во всех трех случаях четную функцию его расстояния от центральной точки O. Имея в виду тот случай, когда эта точка соответствует минимуму W, т. е. положению равновесия атома A, мы обозначаем расстояние OA (считая его положительным, например, вправо) через ξ. Полагая $r_1=a+\xi$ и $r_2=a-\xi$, где $a=OA_1=OA_2$, и разлагая W по степеням ξ, получаем

$$W=W_0+f'\xi^2,$$

где

$$2f'=\left(\frac{d^2W}{d\xi^2}\right)_{\xi=0}=2\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=a}.$$

Кубического члена при этом не получается вследствие четности W, а биквадратичным членом мы будем пренебрегать, имея в виду лишь малые смещения ξ, для которых остается справедливой формула $\overline{\xi^2}=\frac{kT}{f'}$.

Отсюда видно, что для устойчивости равновесия центрального атома необходимо, чтобы производная $\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=a}$ была больше нуля. Наибольшие значения a, удовлетворяющие этому требованию, соответствуют, следовательно, максимуму силы, испытываемой A со стороны A_1 или A_2; таким образом, указанные выше точки D_1' и D_2 представляют собой точки перегиба индивидуальных кривых потенциальной энергии A по отношению к левому и к правому соседям.

Сила, испытываемая каждым из крайних атомов со стороны среднего, если последний покоится в центральной точке O, равна $F_a=\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=a}$ и обращается в нуль при $a=r_0$. Если атом A совершает колебания малой амплитуды около точки O, то эти силы также колеблются. При этом, с точностью до ξ^2, сила, испытываемая правым атомом,

$$F_2=F(a)-\xi\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=a}+\frac{\xi^2}{2}\left(\frac{d^2E}{dr^2}\right)_{r=a},$$

а левым —

$$F_1=F(a)+\xi\left(\frac{dF}{dr}\right)_{r=a}+\frac{\xi^2}{2}\left(\frac{d^2F}{dr^2}\right)_{r=a}.$$

Замечая, что $\frac{d^2F}{dr^2}=-\frac{d^3U}{dr^3}=2g'$, мы видим, что среднее значение обеих сил

$$\bar{F}=F(a)+g'\overline{\xi^2}.$$

В случае тепловых колебаний $\overline{\xi^2}=\frac{kT}{2f'}$ и, следовательно,

$$\bar{F}=F(a)+\frac{g'}{2f'}kT. \qquad (22)$$

Второй член представляет собой не что иное, как уже рассмотренное выше тепловое давление. Двойка в знаменателе обусловливается тем, что коэффициент квазиупругой силы в рассматриваемом случае, т. е. при наличии двух соседей, равен не f', а $2f'$.

Для того чтобы наша трехатомная модель твердого тела сохраняла неизменную длину $L=2a$ при повышении температуры, необходимо увеличивать приложенные к ее концам внешние силы так, чтобы они уравновешивали тепловое давление.

Если же внешняя сила сохраняет неизменное значение, то, согласно равенству (22), расстояние a должно изменяться таким образом, чтобы сумма (22) оставалась неизменной. Пренебрегая связанным с этим изменением коэффициента $\frac{g'}{2f'}$ (что дает поправку второго порядка малости), получаем

$$\frac{d\bar{F}}{da}\cdot\frac{da}{dT}+\frac{g'}{2f'}k=0,$$

а так как

$$\frac{d\bar{F}}{da}=-\frac{d^2U}{da^2}=-f',$$

то окончательно

$$\frac{1}{a}\cdot\frac{da}{dT}\equiv\alpha=\frac{g'k}{2af'^2}. \qquad (22а)$$

Мы приходим, таким образом, к найденному ранее (в случае двухатомной модели) выражению для коэффициента теплового расширения (с поправкой на удвоенное значение коэффициента f').

При данном значении среднего расстояния между атомами частота колебаний центрального атома (в предположении закрепленности крайних)

$$\nu'=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f'}{m}}.$$

Увеличению a на da соответствует изменение $f'=\frac{d^2U}{da^2}$ на $df'=\frac{d^3U}{da^3}da$, т. е.

$$df'=-2g'da$$

в согласии с формулой (20), которая относится к частному случаю $a=r_0$. Отсюда следует

$$\frac{d}{da}\ln\nu'=-\frac{1}{2f'}\frac{df'}{da}=-\frac{g'}{f'}.$$

Пользуясь этим соотношением, можно переписать вытекающее из (22) выражение для теплового давления и выражение (22а) для коэффициента расширения в следующем виде:

$$p=-\frac{kT}{2}\frac{d}{da}\ln\nu' \qquad (23)$$

и

$$\alpha=-\frac{k}{2f'a}\frac{d}{da}\ln\nu', \qquad (23а)$$

где $2a=L$ — длина нашей модели при данной температуре (и заданной внешней силе F).

Эти результаты легко могут быть обобщены на случай линейной модели твердого тела, состоящей из любого числа одинаковых атомов. Если считать, что каждый атом взаимодействует лишь со своими двумя соседями (или с одним соседом в случае одного из крайних атомов), то в предыдущих рассуждениях практически ничего не меняется, за исключением того, что при участии всех атомов в тепловых колебаниях (кроме крайних,

если они закреплены) необходимо принимать во внимание не одну частоту колебания, а целый спектр частот, соответствующих различным нормальным колебаниям рассматриваемой системы атомов около их средних положений. До тех пор пока расстояние между последними меньше того значения, которое соответствует максимальной силе притяжения, эти колебания можно считать малыми и гармоническими.

Вводя соответствующие нормальные координаты $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_N$, мы можем представить энергию теплового движения всей системы атомов W в виде суммы членов $W_n = \frac{1}{2}\omega_n^2\xi_n^2 + \frac{1}{2}\dot{\xi}_n^2$, соответствующих отдельным нормальным колебаниям $n=1, 2, \ldots, N$ ($\omega_n = 2\pi\nu_n$). Соответствующая часть свободной энергии цепочки ψ может быть вычислена по формуле

$$\psi = -kT \ln Z,$$

где

$$Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \ldots \int e^{-\frac{W}{kT}} d\xi_1 d\dot{\xi}_1 \ldots d\xi_N d\dot{\xi}_N = \prod_{n=1}^{N} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\omega_n^2\xi_n^2}{2kT}} d\xi_n \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\dot{\xi}_n^2}{2kT}} d\dot{\xi}_n = \prod_{n=1}^{N} \frac{2\pi kT}{\omega_n},$$

т. е.

$$\psi = -NkT \ln \frac{2\pi kT}{\bar{\omega}}. \tag{24}$$

Здесь $\bar{\omega}$ обозначает геометрическое среднее всех частот колебательного спектра, т. е.

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{N} \ln \omega_n.$$

Дифференцируя ψ по длине цепочки $L = aN$ [точнее, $a(N+1)$] при неизменной температуре, получим тепловое давление, оказываемое цепочкой на точки закрепления ее концов. Таким образом,

$$p = -\frac{\partial \varphi}{\partial L} = -NkT \frac{\partial}{\partial L} \ln \bar{\omega}. \tag{24a}$$

Так как величина $\bar{\omega}$ пропорциональна частоте колебаний одного из атомов при закреплении его соседей в соответствующих положениях равновесия, т. е. рассмотренной выше величине ν' (или $\sqrt{f'}$), и так как, далее, $\frac{L}{N+1} = a$, эту формулу можно переписать следующим образом:

$$p = -\frac{NkT}{N+1} \cdot \frac{\partial}{\partial a} \ln \nu'.$$

При $N=1$ эта формула переходит в (23); при $N \gg 1$ она сводится к

$$p = -kT \frac{\partial}{\partial a} \ln \nu, \qquad (24b)$$

где штрих при ν опущен.

Изложенный вывод является более общим, чем та модель, к которой он нами применен. Ничто не изменится в нем, если мы заменим одномерную модель твердого кристаллического тела трехмерной моделью, т. е. реальным телом, состоящим из N атомов, которые совершают малые колебания около правильно распределенных положений равновесия.

Ввиду важности этого вопроса мы рассмотрим его в несколько более общей форме, учитывающей квантовые эффекты, которые, впрочем, проявляются лишь в области низких температур.

Из $3N$ степеней свободы кристалла $3N-6$ реализуются в форме нормальных колебаний различной частоты $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_{3N-6}$, обычно связываемых с представлением о продольных и поперечных упругих волнах, бороздящих объем тела и имеющих узлы или пучности на его поверхности. Таким образом, твердое тело ведет себя как совокупность осцилляторов с разными частотами. Энергия колебания с частотой ν_n может при этом принимать лишь квантованные значения

$$\left(r_n + \frac{1}{2}\right) h\nu_n,$$

где $r_n = 0, 1, 2, \ldots$ При таких условиях свободная энергия соответствующего осциллятора выражается формулой

$$\psi_n = -kT \ln \sum_{r_n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu_n}{kT}\left(r_n + \frac{1}{2}\right)}.$$

Тепловая часть свободной энергии всего тела ψ равна сумме этих выражений для всех частот. Полагая $h\nu_n \ll kT$ и пренебрегая постоянным членом, получаем

$$\psi = kT \sum_n \ln \frac{h\nu_n}{kT},$$

т. е.

$$\psi = -3NkT \ln \frac{kT}{h\bar{\nu}}, \qquad (25)$$

где $\ln \bar{\nu}$ — среднее значение $\ln \nu_n$.

Полное значение свободной энергии F слагается из ψ и величины $E(V)$, в которую обращается F при $T=0$ и при том же объеме. Последняя представляет собой, очевидно, не что иное, как взаимную потенциальную энергию всех атомов при закреплении их в узлах кристаллической решетки.

Полагая

$$F(V,\ T) = E(V) + \psi(V,\ T), \tag{25a}$$

получаем следующее выражение для давления, оказываемого телом:

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = f(V) + T\varphi(V), \tag{26}$$

где $f(V) = -\frac{\partial E(V)}{\partial V}$ — статическая, или «упругая», часть давления и

$$T\varphi(V) = -3RT\frac{\partial}{\partial V}\ln\bar{\nu} - \tag{26a}$$

его тепловая часть. Дифференцируя F по T, получаем энтропию тела

$$S = -\frac{\partial\psi}{\partial T} = 3R\left[1 + \ln\frac{kT}{h\bar{\nu}}\right]. \tag{27}$$

Постоянный член может быть отброшен как не имеющий существенного значения. Заметим, что тепловой части свободной энергии соответствует тепловая энергия

$$W = \psi - T\frac{\partial\psi}{\partial T}$$

и теплоемкость (при постоянном объеме)

$$c_V = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial W}{\partial T} = 3R,$$

т. е. 6 кал./моль, согласно закону Дюлонга и Пти. Внутренняя энергия тела слагается, следовательно, из потенциальной $E(V)$ и тепловой W. Теплоемкость при постоянном давлении может быть вычислена по формуле

$$c_p = c_V + T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = c_V - 3RT\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\frac{\partial}{\partial V}\ln\bar{\nu}. \tag{27a}$$

Она монотонно возрастает с повышением температуры и увеличением объема тела.

Если бы при вычислении энергии E можно было ограничиваться учетом взаимодействия одних лишь соседних атомов, то мы имели бы, пренебрегая поверхностной энергией,

$$E = \frac{1}{2}NzU(a), \tag{28}$$

где z — координационное число решетки.

Этому соответствовало бы при абсолютном нуле температуры значение a, равное r_0, так же как и в случае двух атомов. При учете взаимо-

действия не только между ближайшими атомами, но и между более отдаленными это выражение заменяется следующим:

$$E = \frac{1}{2} N \sum_k n_k U(a\beta_k),$$

где β_k — отношение расстояния атома k-того слоя от центрального атома к соответствующему расстоянию атома первого слоя, а n_k — число атомов в k-том слое (ср. табл. 5 на стр. 143, $z = n_s$).

Принимая во внимание взаимодействие каждого атома с атомами двух ближайших слоев, получаем из условия минимума W, к которому сводится условие равновесия кристаллической решетки при $T = 0$ и $p = 0$:

$$n_1 U'(a) + n_2 \beta_2 U'(a\beta_2) = 0.$$

Отсюда следует, что знаки производной $\frac{dU}{dr}$ при $r = a$ и $r = a\beta_2$ должны быть разными, т. е. что в рассматриваемом случае $a < r_0$ и $a\beta_2 > r_0$. Считая разности $r_0 - a = \delta$ и $a\beta_2 - r_0 = (r_0 - \delta)\beta_2 - r_0$ малыми в сравнении с r_0, можно вычислить δ из приближенного уравнения, к которому сводится предыдущее, если положить в нем

$$U'(a) = -U''(r_0)\delta \quad \text{и} \quad U'(a\beta_2) = U''(r_0)(a\beta_2 - r_0),$$

т. е.

$$n_1 \delta = n_2 \beta_2 [r_0 (\beta_2 - 1) - \beta_2 \delta],$$

откуда

$$\delta = r_0 \frac{n_2 \beta_2 (\beta_2 - 1)}{n_1 + \beta_2^2 n_2}.$$

В случае, например, гранецентрированной кубической решетки ($n_1 = 12$, $n_2 = 6$, $\beta_2 = \sqrt{2}$) это дает

$$\frac{\delta}{r_0} = \frac{1}{4}\sqrt{2}(\sqrt{2} - 1) \approx 0.144.$$

Прежде чем переходить к вопросу об устойчивости кристалла при $T > 0$ или при наличии внешних растягивающих сил, мы сделаем еще одно замечание, относящееся к линейной модели. При отсутствии внешних сил такая модель не может быть одновременно устойчивой по отношению к продольным и к поперечным смещениям атомов. Так, например, в случае линейной цепочки из трех атомов смещение атома A из точки O на отрезок $\eta \ll a$ в направлении, перпендикулярном к прямой A_1A_2, сопровождается изменением потенциальной энергии:

$$\Delta W = 2[U(r) - U(a)] = 2U'(a)(r - a) + U''(a)(r - a)^2 + \ldots$$

Так как $r=\sqrt{a^2+\eta^2}$, при условии малости η в сравнении с a мы имеем с точностью до величин второго порядка
$r-a=\frac{\eta^2}{2a}$, $(r-a)^2=r^2-2ar+a^2=a^2+\eta^2-2a^2\left(1+\frac{\eta^2}{2a^2}\right)+a^2=0$ и, следовательно,

$$\Delta W=\frac{U_0(a)}{a}\eta^2.$$

Если $a=r_0$, то это выражение обращается в нуль, что означает неустойчивость центрального атома по отношению к поперечным перемещениям. Для устойчивости в поперечном направлении должно выполняться условие $U'(a)>0$, несовместимое с продольной устойчивостью при отсутствии внешних сил.

В трехмерном кристалле подобное положение не имеет места потому, что при поперечной деформации (сдвиге) каждый атом испытывает действие влекущей его назад силы не только со стороны соседей, расположенных в том же горизонтальном (т. е. перпендикулярном к направлению сдвига) ряду, но и в следующих параллельных ему рядах.

Определение средней частоты колебаний $\bar{\nu}$ в кристаллической решетке представляет собой весьма сложную задачу. Мы не будем пытаться решать ее точно, как делают некоторые другие авторы, игнорирующие при этом неточность исходных предположений, например о центральном характере сил, и пытающиеся получить таким образом надежные цифровые результаты для различных частных случаев (например, твердого аргона или азота и т. д.). Имея в виду общие закономерности, характеризующие поведение кристаллов при высоких температурах или больших растягивающих усилиях, мы ограничимся качественной оценкой зависимости $\bar{\nu}$ от объема V, т. е. от среднего расстояния a между ближайшими атомами. Для этого можно заменить $\bar{\nu}$ частотой колебаний ν, совершаемых в различных направлениях о д н и м из атомов кристаллической решетки при закрепленности всех остальных атомов в ее узлах. В случае кубической решетки частота ν должна быть одинаковой для всех направлений, т. е. центральный атом должен вести себя как изотропный осциллятор.

Для того чтобы составить себе представление о характере зависимости ν от a, вернемся на минуту к одномерной трехатомной модели, для которой, как мы видели, $\nu=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{2f}{m}}$, где $f=\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=a}$.

При увеличении расстояния a от нуля до значения r_1, соответствующего пределу прочности нашей модели, т. е. максимуму силы $F=-\frac{dU}{dr}$, ν монотонно убывает от бесконечности до нуля, принимая при $r>r_1$ мнимые значения. Это убывание происходит сначала очень быстро [в промежутке $(0, r_0)$], а затем все медленнее, как показано сплошной кривой на рис. 27 для частного случая потенциальной функции

$$U=D\left[e^{-2\gamma(a-r_0)}-2e^{-\gamma(a-r_0)}\right], \tag{29}$$

предложенной Морзе и отличающейся от кривой рис. 24 тем, что она в принципе может быть продолжена в сторону отрицательных значений a, которые не имеют физического смысла и которым соответствуют недосягаемые высокие значения U.

Величина $-D$ представляет собой минимальное значение U при $a=r_0$ (D равно работе диссоциации двухатомной «молекулы»). Дифференцируя U дважды по a и полагая $a-r_0=\xi$, получаем

$$f=2D\gamma^2[2e^{-2\gamma\xi}-e^{-\gamma\xi}]. \qquad (30)$$

Таким образом, при $\xi=-r_0$ $f=2D\gamma^2[2e^{-2\gamma r_0}-e^{\gamma r_0}]$ (вместо ∞); при $\xi=0$ имеем $f=2D\gamma^2$, а при значении $\xi=\frac{1}{\gamma}\ln 2$, соответствующем $a=r_1$, f_1 обращается в нуль, становясь далее отрицательным.

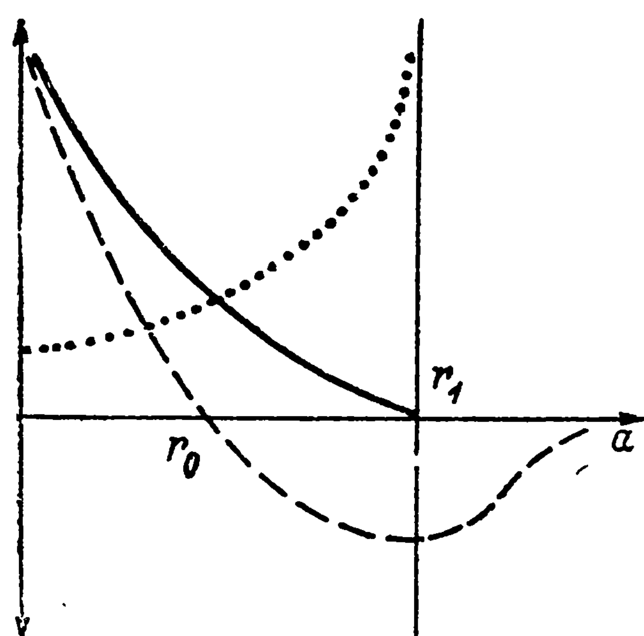


Рис. 27.

Производная от $-\ln\nu=\ln\frac{1}{\nu}$ по a:

$$-\frac{1}{\nu}\cdot\frac{d\nu}{da}=-\frac{1}{2f}\cdot\frac{df}{da}=\frac{\gamma}{2}\cdot\frac{4e^{-2\gamma\xi}-e^{-\gamma\xi}}{2e^{-2\gamma\xi}-e^{-\gamma\xi}}.$$

При увеличении ξ от $-\infty$ (практически от $-r_0$) до $\frac{1}{\gamma}\ln 2$ это выражение монотонно возрастает от γ до ∞, как показано точечной кривой на рис. 27 (сплошная кривая представляет частоту и пунктирная кривая — силу F как функции от a).

Отсюда видно, что тепловое давление (26а) при постоянной температуре должно монотонно увеличиваться при возрастании объема, стремясь к бесконечности при растяжении тела до предела прочности.

Этот результат остается в силе для любой зависимости U от r изображенного на рис. 24 типа, поскольку f стремится к нулю в точке $r=r_1$ перегиба соответствующей кривой.

Предыдущие соотношения не меняются существенным образом при замене трехатомной модели реальной кристаллической решеткой. Так, например, в случае простой кубической решетки с постоянной a силы, испытываемые центральным атомом со стороны его шести (неподвижных) соседей при смещении его на отрезок ξ в направлении прямой, соединяющей два из них, дают результирующую

$$-\left[2U''(a)+\frac{4}{a}U'(a)\right]\xi=-f\xi,$$

где первый член в скобках характеризует действие двух «продольных» соседей, а второй — четырех «поперечных». Ввиду кубической симметрии кристалла коэффициент f сохраняет одно и то же значение $2U'+\frac{4}{a}U'$

при любых направлениях смещения ξ. Ввиду того что $U' > 0$ при $a > r_0$, f обращается в нуль при значении a, несколько большем, чем r_1, т. е. несколько большем, чем то значение, которое соответствует пределу прочности кристалла (при учете взаимодействия каждого атома с ближайшими соседями; учет взаимодействия с более удаленными соседями приводит к некоторому уменьшению r_1). А так как кристалл не может быть растянут выше предела прочности, можно считать, что при максимальном растяжении кристалла тепловое давление принимает конечное (хотя и очень большое) значение.

Что касается статистической (упругой) части даления $f(V)$, то в рассматриваемом случае она представляется кривой, аналогичной кривой зависимости силы F от расстояния r (пунктирная кривая на рис. 24). На рис. 27 эта кривая, проходящая через нуль при $a=r_0$ и имеющая отрицательный максимум при $a=r_1$, изображена пунктиром.

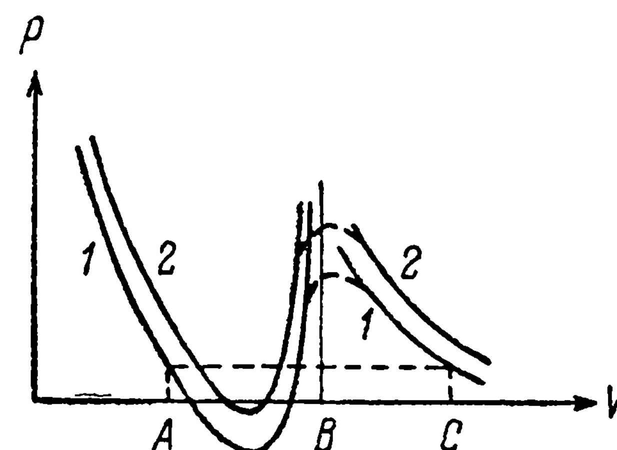


Рис. 28.

Складывая друг с другом обе составляющие давления — статистическую и тепловую, мы получаем изотермы $p(V)$ изображенного на рис. 28 вида, причем нижняя изотерма соответствует более низкой, а верхняя — более высокой температуре.

Восходящий участок изотерм соответствует неустойчивым состояниям; термодинамическая неустойчивость должна, впрочем, проявляться еще ранее, при приближении p к минимуму. Заметим, что минимуму соответствует бесконечно большая сжимаемость тела, которая должна выражаться в бесконечно больших флуктуациях плотности и сопровождаться исчезновением правильного расположения атомов, т. е. аморфизацией структуры тела. Для того чтобы найти положение фактической изотермы, соответствующей аморфизации или плавлению тела, необходимо продолжить теоретическую изотерму за пределы объема V_1; для этого требуется найти уравнение состояния получающегося аморфного (жидкого) тела. На рис. 28 приведены более или менее гипотетическим образом две кривые, изображающие зависимость $p(V)$ для этого тела при температурах T_1 и T_2; прямолинейный участок фактической изотермы, соответствующий процессу аморфизации или плавления, изображен пунктирной линией. Состояния аморфной (жидкой) фазы в интервале BC являются термодинамически столь же неустойчивыми, как и состояния кристаллической фазы в интервале AB (точка B соответствует пределу прочности).[38]

Переходя от изотерм $p(V)$ к изобарам $S(T)$, представляющим зависимость энтропии от температуры, получаем сходные результаты. Заметим прежде всего, что при постоянном давлении и возрастании объема, на-

[38] Из предыдущего следует, что объем жидкости должен превосходить объем, соответствующий этому пределу для тела в кристаллическом состоянии.

пример от A до B, температура сначала возрастает (горизонтальная прямая пересекает изотермы, соответствующие постепенно возрастающей температуре), а затем снова убывает, стремясь к нулю при $V=V_1$. Замечая, что зависимость энтропии (27) от температуры при постоянном давлении сводится в основном к температурной зависимости величины $\ln\frac{1}{\nu}$, представляющей собой монотонно возрастающую функцию объема (обращающуюся в бесконечность при $V=V_1$), мы видим, что зависимость $S(T)$ при $p=\text{const}$ изображается сплошной кривой на рис. 29. Заметим, что теплоемкость $c_p=T\frac{\partial S}{\partial T}$ [ср. (27а)] вначале возрастает обычным образом; постепенно, однако, это возрастание ускоряется, пока, наконец, при некоторой температуре T' c_p достигает $+\infty$. Этой температуре соответствует $\frac{dV}{dT}=\infty$, т. е. K (модуль сжимаемости) $=0$. С дальнейшим ростом T c_p сразу перескакивает к значению $-\infty$. Асимптотическое возрастание S до бесконечности при $T\to 0$ не может, конечно, соответствовать действительности хотя бы потому, что оно противоречит теореме Нернста. Эта несообразность, так же как и обращение p в бесконечность при $V=V_1$ и конечной температуре, обусловлена предположением о том, что тело сохраняет правильное строение при любых изменениях температуры и объема. В действительности, как уже было указано в начале этого параграфа, при приближении V к критическому значению V_1 все бóльшая и бóльшая часть атомов должна утрачивать связь с узлами решетки и переходить к колебаниям около неправильных положений равновесия, возникающих при флуктуационных «разрывах» тела. Но это означает не что иное, как переход тела из кристаллического состояния в аморфное, т. е. плавление. При учете прогрессирующего уменьшения степени порядка подъем p на изотермах $p(V)$ и S на изобарах $S(T)$ должен оставаться конечным, причем соответствующие кривые для кристалла должны переходить непрерывным образом в кривые для новообразующейся аморфной фазы, как показано пунктирными линиями на рис. 28 и 29. Промежуточные состояния $\left(\text{для которых } \frac{\partial p}{\partial V}>0 \text{ или } \frac{\partial S}{\partial T}<0\right)$ остаются, конечно, неустойчивыми и в этом случае, так что фактический переход из кристаллического состояния в аморфное происходит по горизонтальной изотерме на рис. 28, отсекающей равные площади сверху и снизу от теоретической кривой $p(V)$, или по вертикальной изобаре на рис. 29, отсекающей равные площади справа и слева от теоретической кривой $S(T)$.

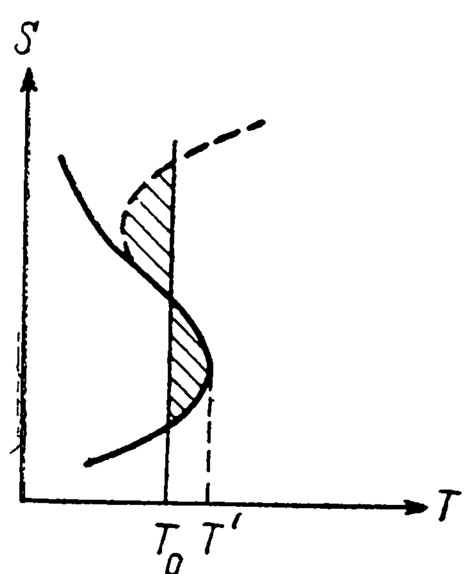


Рис. 29.

Мы свели в этом параграфе процесс плавления к неустойчивости кристаллической решетки при объемах, близких к объему, соответствующему предельному растяжению тела. Плавление может произойти, однако,

при гораздо меньших объемах, если тело подвержено достаточно высокому давлению и нагрето до достаточно высокой температуры. Экспериментально не было обнаружено ни малейших указаний на существование «критической» температуры, в ы ш е которой тело оставалось бы жидким (аморфным) при любом давлении или выше которой плавление утратило бы свой прерывистый характер.[39]

Это означает, с точки зрения нашей теории, что неустойчивые состояния с отрицательной сжимаемостью и теплоемкостью могут быть определены для произвольно высоких температур и давлений при относительно малых объемах. Это легко объясняется тем фактом, что с повышением температуры тепловое давление $T\varphi(V)$ возрастает при заданном объеме и соответственно кривая для полного давления $p=f(V)+T\varphi(V)$ не только должна сохранить свою волнообразную форму, но минимум ее должен сместиться в сторону меньших значений объема.

Что касается максимального значения p, то оно в самом деле было бы достигнуто для постоянного объема, соответствующего разрывной прочности тела (как показано на рис. 28), если бы расположение атомов сохраняло регулярность, т. е. тело оставалось бы кристаллическим вплоть до достижения этой точки. В действительности, однако, эта регулярность должна постепенно нарушаться по мере приближения к указанной точке, причем тем быстрее, чем выше температура. В результате максимальное давление не только должно быть понижено, как разъяснялось выше, но также смещено влево, т. е. в сторону меньших объемов. Это видно при сравнении двух «теоретических» изотерм, изображенных на рис. 28; «изотерма 2» этого рисунка соответствует более высокой температуре. После проведения горизонтальных изотерм, соответствующих реальному процессу плавления, можно убедиться, что объем жидкой фазы в точке плавления должен уменьшаться с повышением температуры и в принципе может быть меньше объема, соответствующего предельному растяжению. Что касается объема кристалла в точке плавления, то его зависимость от температуры не может быть установлена в общем виде.

Сходные соображения могут быть высказаны по поводу обычного процесса плавления, обусловленного не изотермическим увеличением объема, а изобарическим повышением температуры. Мы не будем, однако, обсуждать этот случай более подробно.

Поскольку тепловое давление $p_T=T\varphi(V)$ уменьшается при понижении температуры, обусловленный им максимум кривой $p=f(V)+T\varphi(V)$, сохраняющий конечное значение, если принимается во внимание постепенная аморфизация кристалла, должен исчезнуть при температурах, лежащих н и ж е некоторой критической точки T_c. При таких условиях переход тела из кристаллического в аморфное состояние в результате изотермического расширения происходил бы непрерывным образом — так же, как переход из «жидкого» в «газообразное» состояние выше обыч-

[39] См., например: П. Б р и д ж м е н. Физика высоких давлений. М.—Л., 1935.

ной кристаллической температуры. Определенная таким образом температура T_c может быть в соответствии с этим названа «критической температурой плавления» (или, скорее, аморфизации, так как образующееся аморфное тело должно остаться практически твердым, если температура T_c достаточно мала). Экспериментальное определение этой температуры требует приложения отрицательных давлений (необходимых для изотермического растворения тела) и поэтому связано с очень большими (но, быть может, преодолимыми) затруднениями.[40]

Заметим, что отождествление аморфизации кристаллического тела с плавлением, т. е. с переходом в жидкое состояние, в принципе незаконно, так как получающееся аморфное тело может быть не «жидким», а «твердым». Обычно, однако, при температуре аморфизации коэффициент вязкости новообразующегося тела бывает настолько мал, что это тело можно трактовать как жидкость.

Принимая во внимание возможность сохранения телом после плавления твердости (в обычном смысле этого слова), можно методами термодинамики исследовать влияние скалывающего напряжения на температуру плавления в связи с происходящими изменениями напряжения, т. е. модуля сдвига. Как уже отмечалось, последний уменьшается в 2—8 раз при нагревании кристалла от абсолютного нуля до температуры плавления.

Опыты М. О. Корнфельда, в которых исследовалось распространение поперечных колебаний в некоторых переохлажденных жидкостях с очень высокой вязкостью, показывают, что это уменьшение твердости при повышении температуры для аморфных тел происходит еще быстрее.

§ 7. Температурная зависимость твердости (модуля сдвига) кристаллической решетки

Согласно обычному представлению о жидких телах, последние не обладают упругостью формы, т. е. могут быть охарактеризованы равенством нулю модуля сдвига. С другой стороны, опыт показывает, что модуль сдвига твердых кристаллических тел убывает с повышением температуры. Исходя из этого, Бриллюэн, а затем и Борн[41] высказали мысль о том, что точка плавления кристалла может быть определена как такая температура, при которой его модуль сдвига обращается в нуль. Принципиальная неправильность подобного определения явствует уже

[40] Теоретические возражения против существования такой критической температуры, которые были выдвинуты Ф. Симоном (F. Simon, Trans. Far. Soc., 33, 65, 1937), не представляются убедительными. Многие авторы высказывали мнение о существовании критической температуры плавления, выше которой кристаллического состояния быть не может. Эта гипотеза, однако, неприемлема с теоретической точки зрения и противоречит опытам как Симона, так и, в особенности, Бриджмена.

[41] L. Brillouin, Phys. Rev., 54, 916, 1938; M. Born, J. Chem. Phys., 7, 591, 1939.

из того факта, что аморфные тела могут находиться в твердом состоянии, т. е. обладать конечным модулем сдвига (который в случае жидких тел лишь маскируется большой текучестью). Помимо этого, определение Бриллюэна и Борна обладает тем же принципиальным недостатком, что и определение, предложенное ранее Герцфельдом и Гепперт-Майер, так как оно учитывает лишь свойства кристаллической фазы и не принимает во внимание свойств жидкой фазы, которая в точке плавления находится в равновесии с ней.

Тем не менее исследование Борном зависимости модуля сдвига кристаллической решетки от температуры (и давления) представляет существенный интерес, так как обращение этого модуля в нуль (и далее переход к отрицательным значениям) свидетельствует о неустойчивости идеальной кристаллической решетки при высоких температурах (или больших объемах) не только по отношению к изменениям объема, но и по отношению к изменениям формы.

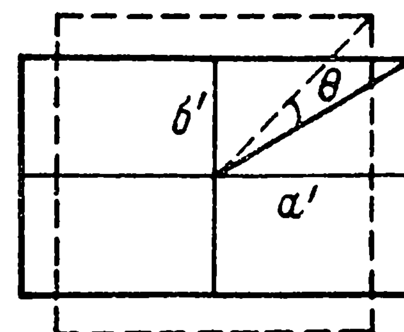


Рис. 30.

Мы проиллюстрируем теорию Борна с помощью двухмерной модели, состоящей из атомов, расположенных в виде квадратной решетки с постоянной a_0. Подобное расположение осуществляется при температуре абсолютного нуля и в отсутствие внешних сил. С повышением температуры решетка должна расширяться, если только этому не препятствует внешнее двухмерное давление. В общем случае, т. е. при отличии T от нуля и при наличии двухмерного давления π, положения равновесия атомов образуют решетку с постоянной $a \neq a_0$. Если при таких условиях решетка подвергается двухмерному скалывающему напряжению τ, то она испытывает сдвиг $\theta = \frac{1}{G}\tau$, где модуль G является функцией a, т. е. функцией T и π.

Не изменяя плотности решетки, т. е. площади σ, равной a^2, приходящейся на один атом, этот сдвиг должен превращать квадратные ячейки в прямоугольные, растягивая их, например, в направлении оси x и сжимая в направлении оси y. Обозначая расстояние между ближайшими соседями в первом направлении через a', а во втором через b', мы должны иметь $a'b' = a^2 = \sigma$. Эта добавочная деформация решетки может быть описана как простой сдвиг в направлении осей x', y', образующих угол 45° с исходными осями, причем величина θ представляет собой угол, на который поворачивается диагональ каждой ячейки (рис. 30). В первом приближении имеем

$$a' - a = -(b' - a) = a\theta.$$

Точное соотношение между a', b' и θ вытекает из равенства $\frac{b'}{a'} = \operatorname{tg}(45° - \theta) = \frac{1-\theta}{1+\theta}$, которое в связи с $a'b' = a^2$ дает

$$a' = a\left(\frac{1+\theta}{1-\theta}\right)^{1/2}, \quad b' = a\left(\frac{1-\theta}{1+\theta}\right)^{1/2},$$

откуда во втором приближении получаем

$$a' - a = a\left(\theta + \frac{\theta^2}{4}\right), \quad b' - b = a\left(-\theta + \frac{\theta^2}{4}\right). \tag{31}$$

Давление π и скалывающее напряжение τ, соответствующие заданным значениям a' и b', или, что то же, заданным значениям σ и θ, могут быть вычислены с помощью уравнений

$$\pi = -\frac{\partial F}{\partial \sigma}, \quad \tau = -\frac{\partial F}{\partial \theta}, \tag{32}$$

где $F(\sigma, \theta, T)$ — свободная энергия решетки, отнесенная к одному атому. Дифференцируя F еще раз по σ и θ, мы получаем модуль сжимаемости

$$K = \sigma \frac{\partial^2 F}{\partial \sigma^2} \tag{32a}$$

и модуль сдвига

$$C = \frac{1}{\sigma} \frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \tag{32b}$$

(причем F/σ — свободная энергия, отнесенная к единице площади).

Свободная энергия состоит из двух частей: 1) статической F^0, которая зависит от равновесного расположения атомов, т. е. от величин σ и θ, и равна потенциальной энергии атомов в смещенных положениях равновесия, и 2) тепловой части, соответствующей колебаниям атомов около этих смещенных положений. Последняя определяется формулой

$$F' = 2kT \ln \frac{h\bar{\nu}'}{kT}, \tag{33}$$

где $\bar{\nu}$ — средняя частота колебаний.

Так как F должна, очевидно, являться четной функцией θ, то, сохраняя члены второго порядка, мы можем положить

$$\bar{\nu}' = \bar{\nu}(a)\left[1 - \frac{1}{2}\gamma(a)\theta^2\right], \tag{33a}$$

где величина $\gamma = -\frac{\partial^2 \ln \bar{\nu}'}{\partial \theta^2}$, так же как и $\bar{\nu}(a)$, является некоторой функцией a. Полагая, далее, $F^0(a, \theta) = E^0(a) + \frac{\sigma}{2} G^0(a)\theta^2$, где $G^0(a) = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{\partial^2 E^0}{\partial \theta^2}$ представляет собой статическую часть модуля сдвига для заданного значения постоянной решетки, получаем

$$F = E(a, T) + \frac{\sigma}{2} G(a, T)\theta^2, \tag{34}$$

где

$$E(a,\ T) = E^0(a) + 2kT \ln \frac{h\bar{\nu}(a)}{kT} — \tag{34a}$$

свободная энергия решетки при отсутствии сдвига, тогда как

$$G(a,\ T) = G^0(a) — \frac{2kT}{\sigma} \gamma(a) — \tag{34b}$$

полное значение модуля сдвига. Произведение этого выражения на θ можно трактовать как тепловую часть внутреннего скалывающего напряжения, стремящегося восстановить неискаженную структуру решетки.

Легко показать, что $G^0(a)$ убывает с увеличением a, тогда как $\gamma(a) = -\left(\frac{\partial^2 \ln \bar{\nu}'}{\partial \theta^2}\right)_{\theta=0}$ имеет положительное значение, стремящееся к бесконечности с приближением a к значению, соответствующему пределу прочности, так же как и величина $-\frac{\partial^2 \ln \bar{\nu}(a)}{\partial a^2}$, определяющая тепловую часть модуля сжимаемости.

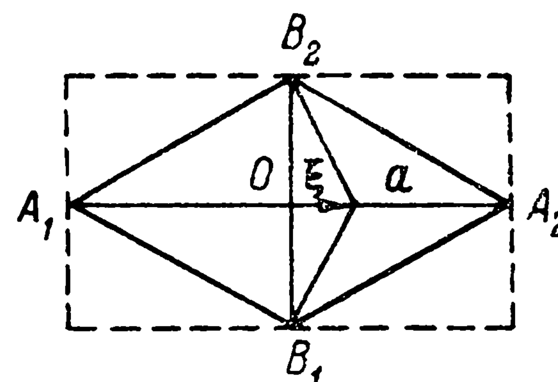


Рис. 31.

При дальнейшем увеличении a G и K становятся отрицательными. Значения a, при которых $K=0$ и $G=0$, могут не совпадать, но должны, вообще говоря, быть очень близки друг другу. Ни одно из них не может быть фактически достигнуто, так как кристаллическая структура должна разрушиться задолго до этого и притом прерывным образом, соответствующим обычному процессу плавления, если только температура не очень низка.

Если величину θ не считать малой, то модуль сдвига может быть определен с помощью общей формулы

$$G(a,\ \theta,\ T) = G^0(a,\ \theta) + 2\frac{kT}{\sigma} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \ln \bar{\nu}'(a,\ \theta),$$

где первый член медленно убывает, а второй быстро возрастает с увеличением a и θ. При постоянном значении a получаем, таким образом, некоторое предельное значение $\theta = \theta_a$, которое соответствует $G=0$, т. е. максимальной величине скалывающего напряжения $\tau(\theta)$; это значение может быть отождествлено с пределом упругости кристалла, т. е. с тем предельным значением скалывающего напряжения, при котором начинается пластическое течение.

Мы не будем углубляться в численные расчеты, поскольку они очень кропотливы, а их результат имеет лишь иллюстративную ценность. Однако именно для иллюстрации мы произведем такие расчеты для простейшего случая, при котором во внимание принимаются лишь взаимодействия между ближайшими соседями.[42]

[42] На самом деле необходимо принимать во внимание взаимодействия по крайней мере со следующими соседями, чтобы получить конечные значения коэффициентов Пуассона.

Рассмотрим изменение потенциальной энергии какого-либо атома по отношению к четырем соседям A_1, A_2, B_1, B_2 при его смещении из положения равновесия в точке 0 на отрезок ξ в направлении оси x (рис. 31). В предположении, что остальные атомы остаются неподвижными, это изменение может быть представлено в виде $\frac{1}{2} f_1' \xi^2$, где $f_1' = U''(a') + \frac{1}{b'} U'(b')$, причем $U'(r) = \frac{dU(r)}{dr}$ и $U''(r) = \frac{d^2U(r)}{dr^2}$.

Коэффициент f_1' определяет частоту колебаний атома в направлении оси x по формуле $\nu_1' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_1'}{m}}$.

Частота колебаний в направлении оси y определяется сходной формулой $\nu_2' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f_2'}{m}}$, где

$$f_2' = U''(b') + \frac{1}{a'} U'(a').$$

Средняя частота в выражении (33) может быть определена приближенным образом (поскольку предполагается, что все атомы, кроме одного, фиксированы) с помощью формулы

$$\ln \bar{\nu}' = \frac{1}{2} (\ln \nu_1' + \ln \nu_2') = \ln \bar{\nu} + \frac{1}{2} \left(\ln \frac{\nu_1'}{\bar{\nu}} + \ln \frac{\nu_2'}{\bar{\nu}} \right),$$

т. е.

$$\ln \bar{\nu}' = \ln \bar{\nu} + \frac{1}{4} \left(\ln \frac{f_1'}{f} + \ln \frac{f_2'}{f} \right),$$

где f — общее значение коэффициентов f_1' и f_2' при $\theta = 0$, т. е.

$$U''(a) + \frac{1}{a} U'(a).$$

Разлагая f_1' в ряд по степени $a' - a$ и замечая, что $\frac{1}{b'} = \frac{a'}{a^2}$, имеем

$$f_1' - f = \left[\frac{U'(a)}{a} - U''(a) + U'''(a)\, a \right] \theta +$$
$$+ \left[\frac{U'(a)}{2a} - \frac{1}{2} U''(a) + U'''(a)\, a + \frac{1}{2} U^{\text{IV}}(a)\, a^2 \right] \theta^2.$$

Соответствующее выражение для $f_2' - f$ получается заменой θ на $-\theta$. Полагая для краткости

$$\frac{f_1'}{f} = 1 + \alpha\theta + \beta\theta^2, \quad \frac{f_2'}{f} = 1 - \alpha\theta + \beta\theta^2,$$

получаем с точностью до членов второго порядка относительно θ

$$\ln \frac{f'_1}{f} + \ln \frac{f'_2}{f} = (2\beta - \alpha^2)\,\theta^2.$$

Главные члены в α и β — те, которые содержат вторую производную энергии $U''(a)$, причем в выражении для β эти члены имеют отрицательный знак. Отсюда ясно, что предыдущее выражение должно иметь отрицательное значение, т. е. что частота колебаний должна убывать, когда решетка подвергается сдвигу. В частном случае $a = a_0$, $T = 0$, $\pi = 0$ мы имеем, учитывая взаимодействие между ближайшими соседями и опуская в β член, содержащий производную четвертого порядка от U,

$$\alpha = -1 + \frac{2a_0 g}{f}, \quad \beta = -\frac{1}{2} + \frac{2a_0 g}{f},$$

где $g = \frac{1}{2} U'''(a_0) > 0$. Мы получаем, таким образом:

$$-\gamma(a_0) = \frac{\partial^2 \ln \nu'}{\partial \theta^2} = \beta - \frac{1}{2}\alpha^2 = -\left(1 - \frac{4a_0 g}{f} + \frac{2a_0^2 g^2}{f^2}\right).$$

При $\frac{a_0 g}{f} \ll 1$ это выражение сводится к -1, а выражение (34b) — к $G^0(a_0) - 2\frac{kT}{a_0^2}$.

Если принимать во внимание тепловое расширение решетки и учесть, что f обращается в нуль в точке, соответствующей пределу прочности, то нетрудно видеть, что $\gamma(0)$ должно стремиться к бесконечности при приближении к этой точке, что соответствует обращению G в отрицательную бесконечность, так же как это имеет место и в случае K.

Как уже неоднократно указывалось, правильная кристаллическая структура должна рушиться, т. е. замениться аморфной структурой задолго до достижения этой точки. То обстоятельство, что при вычислении температурной зависимости модуля сдвига кристаллической решетки необходимо учитывать изменение частот колебаний, обусловленное соответствующим сдвигом, было впервые отмечено Бриллуэном,[43] полагавшим, что таким путем можно объяснить уменьшение G с повышением температуры и что точку плавления можно определить как соответствующую $G = 0$. Учитывая, однако, тот факт, что жидкости обладают скрытой твердостью (маскируемой их вязкостью), Бриллуэн предложил различать полное равновесное значение G и то значение G^0, которое мы назвали выше статической частью и которое остается положительным при обращении G в нуль; Бриллюэн предложил трактовать величину G как соответствующую медленным деформациям, при которых статистическое равновесие остается ненарушенным, а величину G^0 — как соответствующую очень быстрым

[43] L. Brillouin, loc. cit.

деформациям, для которых восстановление равновесия, связанное с изменением частот колебаний, обусловленным этими деформациями, не может иметь места. Таким путем представляется возможным объяснить сохранение у жидкости скрытой твердости выше точки, при которой G исчезает.

Эта интерпретация физического смысла обеих частей G (т. е. G^0 и $G'=G-G^0$) совершенно необоснованна и фактически неправильна, как это непосредственно явствует из рассмотрения случая твердых аморфных тел. Время, необходимое для восстановления теплового равновесия между различными нормальными колебаниями твердого или жидкого аморфного тела, вообще говоря, меньше обычного (диффузионного) времени релаксации этого тела, так что значение модуля сдвига для быстрых деформаций должно совпадать с его полным (равновесным) значением, а не с одной лишь статической частью. Значение G должно, конечно, в этом случае отличаться от того, которое соответствует кристаллическому состоянию, и должно обнаруживать иную зависимость от температуры и от объема.

§ 8. Термодинамика относительно устойчивых состояний твердых и жидких тел

Определение точки плавления согласно обычным термодинамическим методам сводится к вычислению термодинамических потенциалов твердой и жидкой фаз Φ_1 и Φ_2 как функций температуры и давления и приравниванию их друг другу.

Этот метод основывается на неявном предположении о том, что обе фазы совершенно различны, т. е. что промежуточных состояний, которые могли бы связать их непрерывным образом, не существует или что по крайней мере они могут не приниматься во внимание. Нетрудно убедиться, что с точки зрения общих принципов статистической механики подобная трактовка по существу неудовлетворительна.

В самом деле, термодинамические потенциалы $\Phi_1=F_1+pV_1, \Phi_2=F_2+pV_2$, где F_1 и F_2 — соответствующие свободные энергии, определяются, по крайней мере в принципе, с помощью следующих выражений для свободной энергии системы, состоящей из N частиц (атомов):

$$F_i=-kT\ln Z_i, \quad Z_i=\frac{1}{N!\,h^{3N}}\int e^{-\frac{W_i}{kT}}d\Gamma_i \quad (i=1,\ 2),$$

где в случае $i=1$ интегрирование распространяется по всем тем конфигурациям (и скоростям) атомов, которые соответствуют твердому (кристаллическому) состоянию с данным объемом V_1, а в случае $i=2$ — по всем конфигурациям (и скоростям), которые соответствуют жидкому (аморфному) состоянию с объемом V_2, при соблюдении условия

$$\frac{\partial F_1}{\partial V_1}=\frac{\partial F_2}{\partial V_2}=-p.$$

Таким образом, оба состояния представляются априори резко отличными друг от друга.

В действительности, однако, подобное разделение не может быть проведено точным образом и даже, более того, не должно проводиться. Для того чтобы получить полное описание состояний равновесия данной атомной системы, мы должны определить ее свободную энергию с помощью единого обобщенного уравнения

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-\frac{W}{kT}} d\Gamma;$$

в нем интегрирование распространяется по всем мыслимым конфигурациям и скоростям атомов, не только таким, которые обычно предполагаются соответствующими какому-либо определенному агрегатному состоянию, например твердому, жидкому или газообразному, или комбинации нескольких подобных состояний, но также по неисчислимому количеству промежуточных состояний разного рода, обычно совершенно исключаемых из рассмотрения при выполнении интегрирования в выражениях для свободной энергии, относящихся к различным агрегатным состояниям. На самом деле, эти состояния следует определять не априори, но апостериори, исходя из обобщенного выражения для статистического интеграла $\int e^{-\frac{W}{kT}} d\Gamma$, распространенного по всему фазовому объему рассматриваемой системы и приводящего к некоторому вполне определенному выражению для свободной энергии F как функции T и V или $\Phi = F + pV$ как функции T и p. Эта обобщенная функция может приближенным образом представляться функцией вида $\Phi_1(T, p)$ в некоторой ограниченной области плоскости (p, T), соответствующей, в обычно принятом определении, твердому состоянию, и функцией вида $\Phi_2(T, p)$ в соседней области плоскости (p, T), соответствующей обычному представлению о жидком состоянии, причем пограничная линия между обеими областями, определяемая уравнением $\Phi_1 = \Phi_2$, соответствует равновесию между обеими фазами.

Подобная обобщенная и объединенная трактовка молекулярных систем была осуществлена до сих пор лишь в одном случае, а именно в случае перехода из газообразного состояния в жидкое. Математическое исследование этого вопроса было впервые дано Майером, [44] а затем несколько усовершенствовано Борном,[45] Уленбеком[46] и другими авторами, которые, впрочем, не разъяснили взаимоотношения этого метода с обычной трактовкой процесса конденсации. Теория Майера основана на приближенном

---

[44] J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 5, 67, 74, 1937; 6, 87, 1938; S. F. Harrison and J. E. Mayer, J. Chem. Phys., 6, 101, 1938.

[45] M. Born, Physica, 4, 1034, 1937; M. Born and K. Fuchs, Proc. Roy. Soc., A, **166**, 391, 1938.

[46] B. Kahn and G. E. Uhlenbeck, Physica, 5, 399, 1938.

методе вычисления статистического интеграла $\int e^{-\frac{W}{kT}}\,d\Gamma$ системы атомов, учитывающем образование комплексов, соответствующих начальным стадиям конденсации. Уравнение состояния, получаемое таким образом, описывает ход процесса конденсации в идеальных условиях, соответствующих сохранению термодинамического равновесия. При этом изотермы (p, V) состоят из гиперболической (газовой) ветви при $V \geqslant V_2$ и горизонтальной ветви $p=\text{const}$ при $V < V_2$, которая соответствует постепенной конденсации насыщенного пара в жидкость. Рассматриваемый метод не позволяет проследить теоретически дальнейшего сжатия системы, соответствующего поведению жидкой фазы в отсутствие пара, и, далее, ее кристаллизации. Обобщение теории Майера в этом направлении является, таким образом, делом будущего.

Необходимо подчеркнуть, что подобная теория, как бы она ни была интересна с принципиальной точки зрения, исключает из рассмотрения большое многообразие так называемых «метастабильных» состояний, которые фактически наблюдаются на опыте и которые, не будучи устойчивыми в абсолютном смысле этого слова, могут все же существовать довольно продолжительное, а иногда практически бесконечно продолжительное время. Простейшими примерами подобных метастабильных, или, как будем называть их в дальнейшем, «относительно устойчивых», состояний могут служить пересыщенный (т. е. переохлажденный или пересжатый) пар, пересыщенный раствор, переохлажденная жидкость (включая сюда твердые аморфные тела), перегретая жидкость или перегретый кристалл (последнее состояние может быть осуществлено путем внутреннего нагревания кристалла при охлаждении его поверхности), смесь двух реагирующих газов (например, H_2 и O_2 при низких температурах, когда они оказываются фактически неспособными к реакции вследствие большой величины энергии активации) и т. д.

Подобные относительно устойчивые состояния можно описать теоретически путем с о з н а т е л ь н о г о возвращения к приближенной статистической трактовке, составляющей основу обычной термодинамической теории различных агрегатных состояний и заключающейся в определении статистического интеграла для о г р а н и ч е н н о й области фазового (или конфигурационного) пространства, соответствующей, более или менее приближенным образом, определенному физико-химическому состоянию (i) рассматриваемой системы. При этом приближенные функции

$$Z_i(V_i, T) = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-\frac{W_i}{kT}}\,d\Gamma_i,$$

относящиеся к априори определенному агрегатному состоянию или химическому составу рассматриваемой системы, определяют с помощью уравнения $F_i = -kT\ln Z_i$ минимальные значения свободной энергии при заданной температуре и данном значении удельного объема. Это миннмаль-

ное свойство свободной энергии приобретает определенный физический и математический смысл лишь при сравнении его с другими значениями $F'_i = -kT\ln Z'_i$, соответствующими измененному определению области интегрирования Γ'_i при вычислении Z'_i. Если области Γ_i и Γ'_i не очень сильно отличаются друг от друга, то состояния, определяемые областью Γ'_i, трактуются как флуктуации по отношению к среднему или наиболее вероятному состоянию данного рода, определяемому областью Γ_i.

Эти флуктуации рассматриваются обычно как некоторое дополнение к описанию состояния равновесия системы с помощью протяженности Γ_i. Расширяя область Γ'_i или удаляя ее от Γ_i, получаем состояния, более или менее отдаленные от тех, которые соответствуют i-му минимуму (абсолютному или относительному) свободной энергии, и либо стремящиеся перейти в него путем тех или иных релаксационных процессов, либо же представляющие собой новые относительно устойчивые состояния, соответствующие относительному минимуму свободной энергии, отличному от исходного. Эти относительно устойчивые состояния могут быть фактически чрезвычайно устойчивыми, как например в случае стекла при комнатной температуре (тогда представляется необходимым учитывать малые флуктуации и релаксационные изменения, которые могут иметь место вблизи относительно устойчивых состояний), или же они могут обладать краткой продолжительностью, характеризующейся некоторым малым временем релаксации, как например жидкость, подвергнутая отрицательному давлению или скалывающему напряжению. Эти состояния могут представлять собой экстраполяцию структуры заданного типа, являющейся абсолютно устойчивой в некоторой области температур и давлений, в другую область, в которой они являются «устойчиво неравновесными», или же своего рода интерполяцию между двумя различными типами структуры, как например между кристаллической и аморфной (ср. § 6). Вводя подобные «экстраполированные» и «интерполированные» состояния, мы фактически выходим за пределы обычной термодинамики, которая оперирует лишь с абсолютно устойчивыми состояниями, и вступаем в область статистической кинетики, или вернее, в пограничную область, связанную с представлением об ограниченном времени жизни или о времени релаксации. Хорошо известным примером этой обобщенной термодинамической теории могут служить эйнштейновская термодинамическая теория флуктуаций и, в особенности, теория скорости химических реакций Поланьи—Вигнера—Эйринга. Последняя оперирует с системой, находящейся в состоянии «частичного» равновесия, а именно равновесия по отношению к распределению молекул различного рода по координатам и скоростям (это равновесие выражается в приближенном выполнении закона Максвелла—Больцмана), при отсутствии химического равновесия по отношению к концентрациям молекул различного рода в смысле закона действующих масс.

Мы не будем заниматься дальнейшим развитием этой обобщенной термодинамической теории и ее применением к другим областям физики и химии. Наша главная задача заключается в теоретическом обосновании

той расширенной трактовки твердых и жидких состояний, включающей в рассмотрение экстраполированные и интерполированные конфигурации частиц, которая была намечена в предыдущих параграфах.

Мы видели, в частности, что экстраполяция кристаллического состояния, характеризуемого совершенно правильным распределением положений равновесия атомов, приводит не только к относительно устойчивым (или «длительно устойчивым») состояниям, но также и к абсолютно неустойчивым состояниям, соответствующим исчезающим и даже отрицательным значениям модуля сжимаемости и сдвига (а также теплоемкости при постоянном давлении).

С точки зрения традиционной теории это означает, что кристаллическая структура, сохраняясь без всякого нарушения вплоть до некоторой точки плавления (T, V) или (T, p), должна внезапно рушиться и переходить прерывным образом в аморфную структуру, характеризующую жидкое состояние, причем точка плавления может быть найдена путем приравнивания термодинамического потенциала «идеального», т. е. вполне упорядоченного, кристалла потенциалу идеальной (т. е. абсолютно неупорядоченной) жидкости. Схема изотерм $(p, V)_T$ и изобар $(S, T)_p$, введенная в § 6 для описания процесса плавления как виртуально-непрерывного перехода из кристаллического в аморфное состояние, связана с использованием интерполированных неустойчивых состояний, а также относительно устойчивых состояний, получаемых из кристаллического путем экстраполяции в сторону повышенных значений температуры и объема и из жидкого путем экстраполяции в сторону пониженных значений этих величин. Эти экстраполированные состояния при введении переменной степени порядка могут быть соединены друг с другом плавной кривой.

Предыдущая схема является, конечно, очень неполной. При попытке восполнить ее необходимо считаться с тем, что абсолютно неустойчивые состояния $\left(\text{соответствующие } \frac{dp}{dV} > 0 \text{ или } \frac{dS}{\partial T} < 0\right)$, которые она вводит в качестве промежуточных, должны рассматриваться лишь как вспомогательная конструкция, а не как непосредственно наблюдаемые реальности, поскольку они обладают бесконечно малой длительностью. Соответствующие участки изотерм и изобар можно было бы провести множеством различных способов, связанных с различным характером изменения степени порядка, при условии, что все эти кривые рассекаются на две равные половины соответствующей горизонтальной линией $p = \text{const}$ или вертикальной линией $T = \text{const}$.

Эта неопределенность исчезает, когда вместо абсолютно неустойчивых интерполированных состояний во внимание принимаются относительно устойчивые экстраполированные состояния кристалла или аморфного тела. Это относится, в частности, к состояниям переохлажденной (или сверхсжатой) жидкости, которая при некоторых условиях, зависящих от химической структуры молекул, может быть постепенно превращена в практически абсолютно стабильное аморфное стекло.

§ 9. Жидкости в твердообразном состоянии

Так как в классической статистике скорости молекул входят в выражение свободной энергии аддитивным образом и поэтому оказываются несущественными для определения агрегатного состояния или химического строения, мы можем ограничиться рассмотрением одной лишь конфигурационной части свободной энергии. Ограничение области интегрирования расположениями, соответствующими правильной кристаллической структуре, не представляет при этом никаких затруднений, если тип решетки считается заданным.

В действительности нужно принимать во внимание различные возможности этого выбора, и соответствующие свободные энергии должны быть определены как функции не только объема, но также и формы тела, заданной через компоненты тензора напряжений так, чтобы составляющие напряжения обращались в нуль или принимали заданные значения.

С более сложным положением мы встречаемся при попытке определения области интегрирования в конфигурационном пространстве, соответствующей однородной аморфной структуре тела, образованного теми же атомами. А между тем таким путем возможно получить уравнение, которое было бы приложимо не только к обычным жидкостям, но также и к переохлажденным жидкостям, в частности к стеклам.

Структура жидкого аморфного тела может быть охарактеризована функцией относительной плотности $\rho(r)$, введенной нами в § 4; произведение ее на $4\pi r^2 dr$ представляет собой вероятное число атомов, центры которых отстоят от центра исходного атома на расстояния, заключенные в пределах между r и $r+dr$.

Такая функция может быть также использована для описания кристаллической структуры. В этом случае, однако, она должна быть весьма специализированной и разрывной при $T=0$. Мы можем поэтому ограничиться описанием аморфного состояния, предположив, что эта функция остается непрерывной для всех T (а равно и удельного объема v). С помощью функции ρ легко вычислить потенциальную энергию тела, которая, если пренебречь поверхностными эффектами и считать атомы неподвижными, оказывается равной в случае тела, состоящего из N атомов,

$$W_0 = \frac{1}{2} N \int_0^\infty U(r)\,\rho(r)\, 4\pi r^2 dr. \tag{35}$$

Так как функция $\rho(r)$ определяет лишь среднее расположение атомов, для более точного определения потенциальной энергии необходимо принять во внимание флуктуации плотности, обусловленные тепловым движением. Поскольку последнее может быть представлено колебанием атомов около равновесных положений, дополнительная потенциальная энергия, связанная с ними, сводится при не слишком низких температурах к клас-

сическому выражению $\frac{3}{2}NkT$. Полная величина энергии тела, включающая и кинетическую энергию теплового движения W, равна, следовательно, сумме W_0 и $3NkT$.

Мы видим, таким образом, что для вычисления энергии жидкого тела нет надобности рассматривать распределение атомов в $6N$-мерном фазовом пространстве или в $3N$-мерном конфигурационном пространстве; для этой цели оказывается достаточным знать трехмерную функцию плотности $\rho(r)$.

Последняя может быть определена приближенным образом по методу Кирквуда, описанному в § 5 и основанному на не вполне безупречном применении принципа Больцмана. Более удовлетворительный и общий метод заключается в определении энтропии тела S как некоторого функционала от ρ и установлении вида этого функционала из условия минимума свободной энергии $F=W-TS$.

Эту программу, однако, легче сформулировать, нежели выполнить, так как установить функциональную зависимость $S(\rho)$ весьма затруднительно.

Оценить энтропию жидкости можно грубо приближенным образом, исходя из концепции «свободного объема», в котором центры атомов могут быть распределены совершенно беспорядочным образом, т. е. так же, как частицы идеального газа. Если объем последнего равен V, то, согласно общему определению энтропии, имеем

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}, \quad F=-kT\ln Z, \quad Z=\frac{1}{N!\,h^{3N}}\int e^{-\frac{W}{kT}}d\Gamma=\frac{1}{N!\,h^{3N}}V^N(2\pi mkT)^{3/2N},$$

или, пользуясь формулой Стирлинга $N!\approx\left(\frac{N}{e}\right)^N$,

$$S=kN\ln\frac{Ve\,(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3}.$$

Заменяя здесь $\frac{V}{N}$ свободным объемом жидкости, отнесенным к одной частице (ω), получаем для энтропии жидкости

$$S_l=kN\ln\frac{\omega e\,(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}. \qquad (36)$$

Свободный объем жидкости $V_f=N\omega$ может быть определен приближенным образом как разность между фактическим объемом, занимаемым жидкостью V, и объемом соответствующего твердого тела при $T=0$ и $p=0$. Сравнивая (36) с выражением

$$S_c=3kN\ln\frac{kT}{h\bar{\nu}}=Nk\ln\left(\frac{kT}{h\bar{\nu}}\right)^3,$$

для энтропии твердого тела, получаем следующее приближенное выражение для энтропии плавления:

$$\Delta S = S_l - S_c = kN \ln \omega e \bar{\nu}_c^3 \left(\frac{2\pi m}{kT}\right)^{3/2},$$

или, если $\bar{\nu}_c$ заменить через $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_c}{m}}$,

$$\Delta S = R \ln \omega e \left(\frac{f_c}{2\pi kT}\right)^{3/2} (R = kN). \tag{36a}$$

Отношение $\frac{kT}{f_c}$ равно среднему значению квадрата амплитуды тепловых колебаний атома в кристалле. Отсюда следует, что величину $\left(\frac{2\pi kT}{f_c}\right)^{3/2}$ можно трактовать как средний объем, заполняемый центром атома при его тепловых колебаниях около положения равновесия.

Если жидкость трактовать как твердое тело с неправильно распределенными положениями равновесия, то ее энтропия может быть определена с помощью той же общей формулы

$$S_l = R \ln \left(\frac{kT}{h\bar{\nu}_l}\right)^3, \tag{37}$$

как и в случае кристалла, с несколько отличным (меньшим) значением средней частоты колебаний $\bar{\nu}_l$. Заменяя последнюю через $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f_l}{m}}$, получаем

$$\Delta S_1 = R \ln \left(\frac{f_c}{f_l}\right)^{3/2} = 3R \ln \frac{\bar{\nu}_c}{\nu_l}. \tag{37a}$$

Это выражение переходит в (36а), если свободный объем жидкости отождествить с $\left(\frac{2\pi kT}{f_l}\right)^{3/2}$.

На самом деле подобное отождествление незаконно. Выражение (37а) представляет собой лишь часть приращения энтропии, связанную с изменением частоты тепловых колебаний атомов около положений равновесия. К этой части необходимо прибавить член ΔS_2, соответствующий увеличению среднего расстояния между положениями равновесия при плавлении (т. е. фактическому возрастанию свободного объема) и, что особенно существенно, исчезновению дальнего порядка в распределении этих положений. С точки зрения теории (или, вернее, схемы) плавления Леннард-Джонса и Девоншайра последний эффект определяется формулой

$$\Delta S_2 = R \ln \frac{N}{\left[\left(\frac{N}{2}\right)!\right]^2} \approx kN \ln 2.$$

Приравнивая это выражение отношению скрытой теплоты плавления к температуре плавления, получаем результат, близкий к тому, который выражается правилом Троутона.

Эйринг[47] пытался определить энтропию плавления как приращение энтропии, обусловленное тем, что в твердом состоянии каждый атом связан с определенной кристаллической ячейкой, т. е. может двигаться лишь в пределах объема $v = \frac{V}{N}$ этой ячейки, тогда как в случае жидкости каждой атом может перемещаться по всем N ячейкам. Приписывая атомам полную свободу передвижения в пределах предоставленного им объема, Эйринг получает для конфигурационной части энтропии твердого тела выражение $kN \ln \frac{V}{N}$, а для жидкости $k \ln \frac{V_l}{N!} \approx kN \ln \frac{V}{N} e$, что соответствует увеличению энтропии при плавлении на $\Delta S_2 = R$. Соображения Эйринга основаны на совершенно неправильном допущении, что в твердом теле атомы ведут себя таким образом, как если бы они были отделены друг от друга непроницаемыми перегородками. Это допущение игнорирует тот факт, что взаимное перемешивание атомов путем самодиффузии происходит не только в жидких, но в равной мере и в твердых телах, хотя и значительно медленнее (с точки зрения теории термодинамического равновесия последнее обстоятельство не имеет существенного значения). Если бы теория Эйринга была правильна, то переход из жидкого состояния в твердое аморфное путем переохлаждения должен был бы сопровождаться таким же уменьшением энтропии, как и кристаллизация, что, очевидно, неверно.[48]

Приращение энтропии при плавлении, или, вернее, при аморфизации, не является постоянной величиной, но меняется с температурой и внешним давлением, которому подвергается жидкость.

Опыты Бриджмена показывают, что модуль сжимаемости жидкостей при увеличении давления до нескольких тысяч атмосфер резко возрастает (иногда в 10—15 раз и даже больше), после чего сохраняет практически постоянную величину того же порядка, что и в твердых телах. Это означает, что при таких давлениях исчезает «рыхлость» жидкостей, представляющая собой характерное их отличие от кристаллов и непосредственно связанная с неправильным и, следовательно, некомпактным расположением частиц.

Коэффициент сжимаемости жидкостей $-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ может быть, по-видимому, представлен как сумма двух частей: «геометрической» сжимаемости, обусловленной пропорциональным сокращением всех междучастичных расстояний в теле при его сжатии, и «структурной» сжимаемо-

---

[47] H. Eyring, J. Chem. Phys., 4, 283, 1936.

[48] В противном случае теплосодержание твердого тела в кристаллическом и аморфном состояниях (при одной и той же температуре) было бы приблизительно одинаковым.

сти $\varkappa'$, зависящей от изменения в относительном расположении частиц в сторону их более компактной упаковки, т. е., следовательно, более правильного строения жидкости при сжатии. Вводя вместо свободной энергии термодинамический потенциал тела $\Phi = F + pV$ и рассматривая его, а следовательно, и ту его часть $\Delta\Phi = -T\Delta S_2$, которая связана со структурной энтропией, как функцию температуры и давления (а не объема), мы можем представить структурную часть коэффициента сжимаемости жидкости в виде

$$\varkappa' = \frac{T}{V}\left(\frac{\partial^2 \Delta S_2}{\partial p^2}\right)_T.$$

При обычных давлениях она, по-видимому, в несколько раз больше геометрической, или чисто упругой, части, которая обусловливается потенциальной энергией $E(V)$, вычисленной в предположении неизменной структуры. Разделение сжимаемости жидкостей на рассматриваемые две части может быть осуществлено экспериментальным путем с помощью высокочастотных звуковых колебаний (см. гл. IV, § 5).

То же следует сказать и об удельной теплоемкости жидких тел. При малых давлениях она должна быть больше, чем при высоких, на величину

$$\Delta c_p = T\frac{\partial \Delta S}{\partial T},$$

которая зависит от возрастания энтропии аморфизации с повышением температуры.

За вычетом этих осложнений уравнение состояния жидкого тела может быть выведено из того же выражения для свободной энергии

$$F = E(V) - TS_l,$$

где $S_l = 3R\ln kT/h\bar{\nu}_l$, как и в случае твердого аморфного или кристаллического тела. Следует при этом отметить, что средняя частота нормальных колебаний $\bar{\nu}$, фигурирующая в выражении (25) для свободной энергии твердого тела, определяется обычно из представления Дебая о твердом теле как об изотропном (т. е. аморфном) упругом континууме, тепловое движение которого сводится к суперпозиции продольных и поперечных упругих волн, распространяющихся со скоростями, не зависящими от направления. Между тем в случае кристаллических тел, даже кубической системы, скорость распространения волн существенным образом зависит от направления. Отсюда видно, что дебаевская приближенная форма теории твердых тел относится скорее к «переохлажденным жидкостям», чем к кристаллическим твердым телам.

Теория Дебая может быть применена с достаточным приближением и к непереохлажденным жидкостям, находящимся при температурах выше температуры кристаллизации, но не слишком далеких от нее, поскольку в жидкостях при таких условиях могут распространяться не только продольные,

но и поперечные упругие волны (не слишком большой длины, см. следующую главу).

При этом оказывается необходимым внести в теорию Дебая следующие поправки.

1. При неправильном (аморфном) строении тела частота не может представлять собой такой же простой монотонно убывающей функции объема, как в случае кристаллического строения. Возрастание средних расстояний между атомами (пропорционально $\sqrt[3]{V}$) может не сопровождаться увеличением расстояний между положениями равновесия внутри отдельных атомных группировок, на которые подразделяется тело при локальных и временных разрывах, характерных для жидкого состояния. Таким образом, частота колебаний, совершаемых атомами около неправильно распределенных положений равновесия, не только не стремится к нулю при возрастании объема, как в случае кристалла, но может даже при этом возрастать (до тех пор, конечно, пока объем не достигнет предела, соответствующего прочности на разрыв).[49]

2. При неправильном распределении положений равновесия атомов их тепловое движение не может полностью сводиться к гармоническим колебаниям около этих положений. По мере повышения температуры и увеличения объема все более усиливается самодиффузия в теле, которую мы совершенно не учитывали в предыдущем параграфе, имея в виду кристаллы, где она играет незначительную роль. В аморфных телах, и в частности в жидкостях, эта самодиффузия сводится к переходам атомов от одних неправильных положений равновесия к другим. Этот вопрос будет рассмотрен более подробно в следующей главе. Здесь мы должны отметить лишь то обстоятельство, что в жидкости в каждый момент времени часть атомов находится не около положений устойчивого равновесия, где они могут колебаться с более или менее постоянной частотой ν, но около положений неустойчивого равновесия, через которые лежит путь от одного положения устойчивого равновесия к другому, причем этот путь они проходят примерно таким же образом, как в газообразных телах. До тех пор, пока число таких «пересаживающихся» атомов незначительно по отношению к общему числу атомов, жидкость остается «твердоподобной»; в противном случае (при достаточно высоких температурах) она становится газоподобной.

При повышении температуры и увеличении объема жидкости представление об устойчивых и неустойчивых положениях равновесия и о колебаниях атомов около этих положений или прохождении через них вообще утрачивает всякий смысл; жидкость становится газоподобной и может быть описана скорее как сжатый газ, чем как растянутое твердое тело.

---

[49] Например, в случае одномерной модели (рис. 25) при чрезмерном увеличении расстояния между крайними атомами (локальный разрыв тела) средний атом переходит к положению равновесия, образующемуся около одного из них, и может колебаться около этого положения с постоянной частотой.

3. Обычная термодинамическая теория простых жидких тел характеризует их состояние лишь одной геометрической переменной — удельным объемом, тогда как в случае твердого тела наряду с объемом должна быть принята во внимание и охарактеризована форма. Это делается с помощью шести компонент симметричного тензора деформаций (или его трех главных компонент, представляющих относительные удлинения в трех взаимно перпендикулярных направлениях). Однако между твердым аморфным телом, т. е. переохлажденной жидкостью, и жидкостью в состоянии абсолютного термодинамического равновесия не может быть сделано никакого качественного различия. Поэтому ясно, что оперируя с такой жидкостью, мы сталкиваемся с необходимостью принимать во внимание не только объемные, но также и сдвиговые деформации, причем последние связываются не с вязкими силами, как обычно, а с соответствующими упругими напряжениями. В следующей главе будет показано, что обыкновенные жидкости отличаются от твердых аморфных тел только относительно малыми временами релаксации, т. е. временами, необходимыми для исчезновения скалывающих напряжений упругой природы. Это обстоятельство не исключает, однако, возможности наблюдения таких напряжений и связывания их с соответствующими упругими деформациями с помощью обычных уравнений термодинамической теории, т. е. $\tau = -\partial F/\partial\theta$, если только время протекания рассматриваемого процесса (например, период колебания в случае поперечных волн) мало в сравнении с временем релаксации, в течение которого тело ведет себя практически как твердое, и одновременно велико в сравнении с временем, необходимым для установления равновесного распределения скоростей и положений атомов в теле, предположительно не обладающем текучестью.

Хотя жидкость при отрицательном давлении не может считаться термодинамически устойчивой в абсолютном смысле этого понятия, так как ее свободная энергия понижается, если ей предоставлена возможность разорваться в результате процесса кавитации (с образованием пузыря пара), это состояние может быть относительно весьма устойчивым, так что оказывается весьма возможным полностью распространить обычное термодинамическое описание жидкостей на область отрицательных давлений (см. гл. VII).

§ 10. Дырочная теория жидкого состояния

Основные отличия жидкостей при температурах, близких к температуре кристаллизации, от соответствующих кристаллических тел обусловливаются, при обычных небольших давлениях, их относительно большим удельным объемом. При плавлении последний увеличивается примерно на 10%, т. е. на величину, близкую к той, которая соответствует при обычных температурах теоретическому пределу прочности твердых тел при их всестороннем растяжении (практически они разрываются при несравненно меньших растяжениях, находящихся еще в пределах применимости закона Гука).

Это обстоятельство, естественно, наводит на мысль, что внешняя целостность жидкого тела является до некоторой степени кажущейся и что на самом деле оно пронизано множеством поверхностей разрыва, которые при отсутствии растягивающих внешних усилий не успевают развиться, но как бы «самозалечиваются», т. е. спонтанно закрываются в одном месте, возникая при этом в других и образуя в теле, в каждый данный момент времени, совокупность микрополостей, или «кавитаций», в виде трещин, дырок и т. д.

Если это представление соответствует действительности, то свободный объем жидкости (равный, грубо говоря, избытку объема по сравнению с объемом соответствующего твердого тела при абсолютном нуле температуры и отсутствии внешнего давления) не распределяется равномерно между всеми ее частицами, подобно тому как это имеет место в кристаллах, но сосредоточивается в виде отдельных микрополостей, играющих роль своего рода «атомов» или «квантов» пустоты. Возникновение и исчезновение этих микрополостей, которые в дальнейшем мы будем называть просто «дырками», осуществляется как результат флуктуаций, связанных с тепловым движением. Обычно в теории флуктуации плотности в твердых и жидких телах рассматриваются лишь такие изменения плотности, которые связаны с общим увеличением или уменьшением расстояний между частицами, т. е. которые несколько искажают однородность тела в малых объемах, не нарушая ее существенным образом. Мы увидим ниже, что во всяком макроскопически однородном теле наряду с подобными «гомофазными» флуктуациями должны, вообще говоря, существовать «гетерофазные» флуктуации, приводящие к образованию зародышей новой фазы, например твердой или газообразной фазы в жидкой фазе и т. д. Возникновение в жидкости дырок можно рассматривать как частный случай подобных гетерофазных флуктуаций; при этом дырки можно было бы трактовать как пузырьки пара в том случае, если бы они были достаточно велики для того, чтобы вместить достаточно большое число частиц пара. Подобные условия могут фактически существовать в жидкости лишь вблизи температуры кипения; в остальных случаях возникающие в них полости слишком малы для того, чтобы имело смысл говорить о заполнении их паром. При таких условиях маленькие дырки, возникающие благодаря флуктуациям плотности, должны считаться пустыми; флуктуации, приводящие к их образованию, можно было бы назвать «кавитационными флуктуациями».

Заметим, что с точки зрения обычной термодинамической теории, имеющей дело со средними значениями различных величин за очень большие промежутки времени, различие между этими кавитационными флуктуациями и обычными флуктуациями плотности не имеет значения. Более того, само существование каких-либо флуктуаций в этой теории игнорируется, так что свободный объем жидкости представляется распределенным равномерно между всеми частицами, т. е. связанным с общим увеличением средних расстояний между ними. Поскольку дело касается средних расстояний за очень большие промежутки времени, это представление является неос-

поримым. Если, однако, рассматривать не среднее, а мгновенное распределение частиц жидкости, то с точки зрения теории кавитационных флуктуаций оно является в корне неправильным. Согласно данной теории, расстояния между соседними частицами жидкости вне областей разрыва остаются в среднем примерно такими же, как и в твердом теле, но зато они оказываются резко увеличенными в областях разрыва, достигая здесь размеров этих областей.

Эта точка зрения не может, конечно, считаться вполне точной. В действительности свободный объем жидкости должен распределяться в ней отчасти прерывным образом, в виде дырок, отчасти непрерывным, в виде общего увеличения средних расстояний между частицами в областях, сохраняющих целостность. Это положение вещей весьма сходно с тем, которое встречается в случае кристаллов, увеличение объема которых при нагревании (а также и при растяжении, если $T>0$) осуществляется отчасти в виде увеличения постоянной решетки, т. е. размеров междоузлий, а отчасти в виде увеличения числа пустых узлов, т. е. атомных дырок. Однако, в то время как в кристаллах увеличение объема обусловливается главным образом первым из этих двух факторов, в жидкостях, согласно излагаемой точке зрения, решающую роль играет второй.

Мы должны отметить здесь еще одно существенное в рассматриваемом отношении различие между кристаллами и жидкостями. В кристаллах мы имеем дело с дырками двух вполне определенных сортов, а именно — с междоузлиями и с пустыми узлами, причем термин «дырка» применяется нами только к последним. В случае жидкостей понятия узлов и междоузлий утрачивают смысл. Поэтому утрачивают смысл понятие дырок как пустых узлов и противопоставление его понятию дырок типа междоузлий.

Оба они должны быть заменены единым понятием дырок как более или менее расширенных промежутков между молекулами — промежутков, не имеющих ни определенных размеров, ни формы и могущих спонтанно возникать, расширяться, сжиматься и вновь исчезать, а также перемещаться путем закрытия в одном месте и возникновения в соседнем (подобно тому, как это имеет место в случае подвижных дырок в кристаллах).

Изложенное или сходное представление о дырках в жидкостях выдвигалось рядом авторов независимо друг от друга.[50] В наиболее радикальной форме оно было развито в 1935 г. Алтаром, трактовавшим жидкость как совокупность свободно движущихся дырок, по отношению к которым молекулы играют роль простого обрамления.[51] Сходные представления были развиты в 1941 г. Фюртом, рассматривавшим дырки

[50] Очевидно, впервые эти представления были введены автором в 1926 г. (J. Frenkel, Z. Phys., 35, 652, 1926). См. также работы Эйринга с сотрудниками (J. Chem. Phys., 1935—1936). В этих работах Эйринг неправильно считал дырки в жидкостях аналогами подвижных дырок (т. е. вакантных узлов) в кристаллической решетке.

[51] W. Altar, J. Chem. Phys., 5, 577, 1937.

в жидкости как маленькие пузырьки пара (не замечая, что они для этого слишком малы) и пытавшимся, с весьма сомнительным успехом, применить это представление к объяснению ряда основных свойств жидкостей: сжимаемости, теплового расширения, вязкости и теплопроводности.[52] Прежде чем заниматься подобными применениями, мы остановимся еще на двух моментах, связанных с процессом образования (и захлопывания) дырок в жидкостях.

Во-первых, необходимо иметь в виду, что в случае как жидкого, так и твердого тела все промежутки между атомами или молекулами, даже при отсутствии резко выраженных флуктуаций плотности, должны, строго говоря, трактоваться как дырки зародышевых размеров (δ). Число подобных зародышевых дырок равно, очевидно, числу частиц N. Так как дырки больших размеров (микрополости) могут образоваться лишь путем роста зародышевых дырок, общее число дырок различных размеров в жидкостях всегда можно считать тождественным общему числу частиц, их образующих.

Во-вторых, возникновение кавитационных флуктуаций в жидкостях следует рассматривать как следствие малой устойчивости или даже неустойчивости правильного расположения частиц при слишком больших расстояниях между ними. Это обстоятельство было подробно разъяснено нами выше на примере трехатомной модели твердого или жидкого тела. Поскольку плавление кристалла обусловливается неустойчивостью правильного расположения частиц, представляется вполне естественным, что и в образующемся при этом жидком теле частицы стремятся располагаться не на равных расстояниях друг от друга, но в виде более или менее компактных «пачек», разделенных флуктуирующими трещинками, или, выражаясь точнее, в виде относительно компактной массы (с плотностью, лишь немного меньшей, чем у соответствующих кристаллов), прорезанной системой подобных трещинок.

Вышеизложенная «дырочная» концепция жидкого состояния применима, очевидно, лишь в области не слишком высоких температур и давлений. Вблизи критической точки средняя плотность жидкости становится настолько малой (критический объем, как известно, примерно в 2.5 раза больше минимального объема), что понятие дырок вообще утрачивает смысл, подобно тому как оно не имеет его в случае газообразного состояния. (В последнем случае дырки сливаются в пустоту, в которую как бы вкраплены отдельные молекулы, так что пустота перестает играть роль дисперсной фазы и превращается в дисперсионную среду). К тому же силы сцепления между частицами становятся в этой области несущественными и не могут обеспечить не только их правильного, но и вообще сколько-нибудь компактного расположения.

С другой стороны, в том случае, когда жидкость при относительно невысокой температуре подвергается очень сильному сжатию, она либо

---

[52] R. Fürth, Proc. Cambr. Phil. Soc., 37, 252, 1941.

закристаллизовывается, либо в значительной мере утрачивает свою «пористость», приобретая при этом новые свойства, характерные для такого «компактного» строения и существенным образом отличающиеся от свойств, связанных с обычным «пористым» состоянием.

Эти соображения находятся в полном соответствии с упомянутыми выше опытами Бриджмена по изучению зависимости сжимаемости жидкостей от внешнего давления. При небольших давлениях эта сжимаемость оказывается в несколько раз больше (часто в 10 и даже в 15 раз), чем у соответствующих твердых тел. Однако уже при увеличении давления до 1500—2000 атм эта повышенная сжимаемость исчезает и модуль сжимаемости жидкостей приближается к тому значению, которое он имеет в случае твердых тел.

Повышенную сжимаемость жидкостей при малых давлениях Бриджмен приписывает их «рыхлости» («slack»). С излагаемой нами точки зрения эта рыхлость означает «пористость», наличие большого числа флуктуирующих микрополостей, или дырок.

Посмотрим теперь, к каким количественным заключениям относительно термодинамических (равновесных) свойств жидкостей, находящихся в обычных условиях температуры и давления, приводит гипотеза об их «пористом» строении.

Для простоты мы будем пренебрегать тем обстоятельством, что свободный объем, представляющий собой основной параметр, характеризующий свойства жидкостей при рассматриваемых условиях, реализуется не только в виде дырок (пор), но отчасти и в виде общего расширения пронизываемой ими относительно компактной системы частиц. В этом случае свободный объем $V-V_0$, где V_0 — минимальный объем, который может быть отождествлен с постоянной b теории Ван-дер-Ваальса, может быть представлен в виде

$$V-V_0=N(v-v_0),$$

где $v_0=\delta^3$ — минимальный объем дырок, а v — их средний объем при данной температуре T и давлении p.

Для того чтобы судить о средних размерах дырок, а также о распределении их по различным размерам, мы будем трактовать их как полости в сплошной среде с постоянной плотностью (что, конечно, является лишь грубым приближением к действительности). Образование подобной полости («локального разрыва») связано с затратой определенной работы W, зависящей от размеров и формы полости. Для простоты мы будем приписывать им одну и ту же сферическую форму и характеризовать их величиной их радиуса r. При таких условиях число дырок с радиусом, заключенным в интервале между r и $r+dr$, может быть представлено формулой

$$d\dot{N}_r=Ne^{-\frac{W(r)}{kT}}\varphi(r)\,dr,$$

где $\varphi(r)$ — некоторая функция от r, к теоретическому определению которой мы вернемся ниже.

Отождествляя энергию $W(r)$ с поверхностной энергией сферической полости макроскопических размеров $4\pi r^2\sigma$, где σ — поверхностное натяжение жидкости, получаем следующее выражение для среднего значения этой энергии:

$$\overline{W} = \int_0^\infty e^{-\frac{W}{kT}} W\varphi dr : \int_0^\infty e^{-\frac{W}{kT}} \varphi dr = -\frac{\partial}{\partial\alpha} \ln J,$$

где

$$\alpha = \frac{1}{kT}, \quad J = \int_0^\infty e^{-\alpha W} \varphi dr.$$

При $\varphi = \text{const}$ это выражение дает $\overline{W} = \frac{kT}{2}$, чему соответствует среднее значение радиуса

$$r = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{kT}{\sigma}}.$$

Если функцию φ считать пропорциональной некоторой s-й степени r, то для $\overline{W}$ получается значение, в s раз большее предыдущего; во столько же раз увеличивается среднее значение $\overline{r^2} = \frac{\overline{W}}{4\pi\sigma kT}$.

Фюрт (подобно Алтару) трактует дырки в жидкости как частицы некоторого идеального газа, обладающие тремя степенями свободы поступательного движения и одной внутренней степенью свободы, соответствующей изменению их радиуса. Это представление приводит к значению $s=9$. Мы не будем обсуждать его подробнее, так как оно лишено физического смысла, что явствует, между прочим, из его явной неприменимости к кристаллам. Фактическое перемещение дырок, осуществляемое перемещением обрамляющих их частиц, должно происходить в жидкостях примерно таким же образом, как и в кристаллах, т. е. «рывками», обусловленными захлопыванием дырки в одном месте при одновременном возникновении новой дырки в соседнем месте. При этом в каждом месте дырка должна задерживаться на некоторое время, возрастающее при понижении температуры, согласно формуле того же вида, что и в случае атомных дырок в кристалле,

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta U}{kT}},$$

где ΔU — энергия активации для перемещения дырки на новое место по соседству с исходным. Разница между кристаллами и жидкостями

заключается лишь в том, что в первом случае дырки имеют вполне определенные размеры и перемещаются на отрезки постоянной величины, приблизительно равные этим размерам, тогда как во втором случае размеры дырок (так же как и форма их) являются переменными, а элементарные перемещения могут не иметь ничего общего с этими размерами.

Представим себе, например, линейный ряд шариков с диаметром a, прижатых друг к другу, и предположим, что в этом ряду появился зазор длиной Δa, т. е. расстояние между центрами двух соседних атомов увеличилось на Δa. При перемещении одного из этих шариков по направлению к другому на расстояние Δa этот зазор, или дырка, передвигается на расстояние a. Аналогичным образом должно обстоять дело и в случае трехмерного агрегата. Средние размеры дырок, характеризуемые средним значением их «радиуса» r, не имеют в принципе ничего общего с размерами обрамляющих их молекул a, совпадая с ними по порядку величины лишь в случае очень маленьких (одноатомных) молекул, но оставаясь малыми в сравнении с ними в случае молекул большой величины.

С этой точки зрения предыдущий расчет дает более или менее правильное представление о порядке величины размеров дырок, подчеркивая то обстоятельство, что они не зависят от размеров самих молекул; при комнатной температуре среднее значение радиуса дырок $\bar{r}=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{kT}{\sigma}}$ при $\sigma=100$ оказывается порядка 10^{-8} см. Необходимо. однако, отметить, что эти размеры почти не отличаются от нормальных расстояний между соседними молекулами (точнее, прилегающими друг к другу участками их поверхности). Поэтому при таких условиях не имело бы смысла говорить о дырках, трещинах и т. д. Полученный выше результат объясняется тем, что поверхностная энергия зародышевой трещины или дырки при очень малых расстояниях между ее стенками должна быть гораздо меньше ее нормального значения σ_0, соответствующего свободной поверхности. Если энергия сил молекулярного сцепления обратно пропорциональна 6-й степени расстояния (как это имеет место в случае обычных ван-дер-ваальсовских сил), то при расстоянии h между стенками трещины энергия ее на единицу площади

$$\sigma=\sigma_0\left(1-\frac{\delta^2}{h^2}\right),$$

где δ обозначает минимальное значение этого расстояния $\sim 10^{-8}$ см (δ_0 — поверхностная энергия, т. е. поверхностное натяжение при $T=0$) (см. гл. VI, § 5). Применяя эту формулу к случаю сферической дырки, мы получаем

$$W=4\pi r^2\sigma_0\left(1-\frac{\delta^2}{r^2}\right)=4\pi\sigma_0\,(r^2-\delta^2).$$

Эта поправка не вносит существенного изменения в предыдущие оценки средних размеров и энергии дырок; так, например, полагая для простоты $\varphi = \text{const} \cdot r$, мы получаем

$$\overline{r^2} = \delta^2 + \frac{kT}{4\pi\sigma_0},$$

и по-прежнему $W = kT$.

Последний результат, как мы увидим ниже, не согласуется с экспериментальными данными о температурной зависимости коэффициента вязкости жидкостей, которые могут быть объяснены с точки зрения теории дырок лишь в случае, если допустить, что для образования дырок в жидкости необходима затрата некоторой минимальной работы U, практически не зависящей от температуры, подобно тому как это имеет место в кристаллах. Если трактовать дырки как кавитационные флуктуации, то для получения этого результата приходится предположить, что радиусы дырок должны быть больше некоторого минимального значения r_0, которому и соответствует по формуле

$$W = 4\pi\sigma_0 (r^2 - \delta^2)$$

минимальная работа образования

$$U = 4\pi\sigma_0 (r_0^2 - \delta^2).$$

При этом, однако, остается неясной причина невозможности существования (устойчивых) дырок с радиусом, меньшим r_0.

Так как при таких условиях размеры большинства дырок должны быть близкими к минимальным, а число дырок составлять лишь небольшую долю порядка $e^{-\frac{U}{kT}}$ от общего числа молекул, для добавочного («свободного») объема жидкости получается выражение

$$V - V_0 = Ne^{-\frac{U}{kT}}\Delta v$$

того же вида, что и в случае кристаллических тел, если подразумевать в нем под Δv минимальный объем дырок, равный

$$\frac{4\pi}{3}(r_0^3 - \delta^3).$$

Если жидкость находится под давлением p, то энергия активации U может быть представлена в виде

$$U = U_0 + p\Delta v,$$

где U_0 — ее значение при $p = 0$.

Таким образом, в области не слишком высоких температур и давлений поведение жидкости может быть описано следующим уравнением состояния:

$$V=V_0\left[1+n\Delta v e^{-\frac{U_0+p\Delta v}{kT}}\right],$$

где $n=\frac{N}{V_0}$ — число молекул в единице объема при $T=0$ и $p=0$. Это уравнение характеризует более или менее правильным образом свойства жидкостей в обычном «рыхлом» состоянии, объясняя их аномально большую сжимаемость

$$\varkappa=-\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

по сравнению с твердыми телами, а также большой коэффициент теплового расширения

$$\alpha=\frac{1}{V_0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Для первого при этом получается выражение

$$\varkappa=n\Delta v e^{-\frac{U_0+p\Delta v}{kT}}\frac{\Delta v}{kT},$$

т. е.

$$\varkappa=\frac{V-V_0}{V_0}\frac{\Delta v}{kT},$$

а для второго —

$$\alpha=n\Delta v e^{-\frac{U}{kT}}\frac{U}{kT^2},$$

т. е.

$$\alpha=\frac{V-V_0}{V_0}\frac{U}{kT^2}.$$

Возрастание числа дырок $Ne^{-\frac{U}{kT}}$ с повышением температуры при постоянном давлении должно обусловливать дополнительное значение теплоемкости жидкостей по сравнению с твердыми телами

$$\Delta C_p=U\frac{d}{dT}\left(Ne^{-\frac{U}{kT}}\right),$$

что составляет на единицу объема

$$\Delta C_p=ne^{-\frac{U}{kT}}\frac{U^2}{kT^2},$$

или

$$\Delta C_p = \frac{V - V_0}{V_0 \Delta v} \frac{U^2}{kT^2}.$$

Сравнивая это выражение с предыдущими, получаем следующие соотношения:

$$\Delta C_p = \alpha \frac{U}{\Delta v} = \frac{\varkappa}{T} \left(\frac{U}{\Delta v} \right)^2.$$

Эти соотношения качественно согласуются с экспериментальными данными.[53] Следует отметить, впрочем, что аналогичные соотношения получаются и в случае, если совершенно отказаться от представления о пористой структуре жидкостей и считать их свободный объем распределенным равномерно между всеми образующими их частицами. Существенное преимущество дырочной теории сказывается лишь при рассмотрении таких явлений, которые характерны для неравновесных состояний жидкостей, в особенности явлений диффузии (самодиффузии) и внутреннего трения. Относящиеся сюда вопросы будут рассмотрены более подробным образом в следующей главе (§ 4).

§ 11. Жидкости в газоподобном состоянии

Состояние жидкостей при высоких температурах, приближающихся к критической, существенным образом отличается от состояния их при низких температурах, приближающихся к точке плавления, в том отношении, что при высоких температурах уменьшается роль сил сцепления, в результате чего жидкость становится все более и более газоподобной. Для получения удовлетворительной количественной теории термодинамических и механических свойств жидкостей в этой области можно воспользоваться приближенным методом, который уже применялся нами в § 5 при исследовании кристаллов и который заключается в замене задачи о движении N частиц под влиянием сил взаимодействия друг с другом задачей о движении каждой из частиц в отдельности во внешнем поле, обусловленном остальными $N-1$ частицами, в предположении, что последние остаются при этом закрепленными в своих средних положениях. Этот метод, получивший большое развитие в современной атомной физике под названием метода «самосогласованного поля», был применен к теории сильно сжатых газов и критических явлений Леннард-Джонсом и Девоншайром.[54] Ввиду того что в сильно сжатых газах или, что то же самое,

---

[53] Так, например, данное выше выражение для α приводит к значениям правильного порядка величины. если предположить, что отношение $\frac{U_0}{kT}$ имеет порядок 1—10 (при T=300—1000° K), а свободный объем $V-b$ составляет от 0.001 до 0.01 фактического объема V.

[54] J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonschire, Proc. Roy. Soc., A, 163, 53, 1937.

в жидкостях при высоких температурах от кристаллической структуры тела практически не сохраняется никакого следа, силовое поле, описывающее действие, которое испытывает какой-либо атом тела (в случае одноатомных веществ, которыми мы ограничиваемся в данной главе) со стороны окружающих атомов, можно считать сферически симметричным; его можно отождествить при этом со средним полем, соответствующим равновероятности всех положений каждого из соседних атомов на сфере данного радиуса, центром которой является среднее положение рассматриваемого атома.

Такое усреднение оправдывается не только вытекающим из него упрощением задачи, но также тем обстоятельством, что силовое поле, в котором движется каждый атом и которое создается его соседями, в случае газов и газоподобных жидкостей должно быть в среднем изотропным, т. е. должно обладать сферической симметрией.

Таким образом, каждый атом жидкости должен находиться в сферической ячейке радиуса a, близкого к среднему расстоянию между соседними атомами в решетке с координационным числом z и определяемого из условия, чтобы объем, приходящийся на один атом $\frac{V}{N}$, совпадал с тем, который соответствует кристаллическому состоянию. Полагая $z=12$ (что соответствовало бы при равенстве расстояния a диаметру атомов, трактуемых как твердые шарики, компактно упакованной структуре) и замечая, что в гранецентрированной кубической решетке элементарная кубическая ячейка имеет ребро $a\sqrt{2}$ и содержит 4 атома, получаем следующее выражение для объема, приходящегося на один атом:

$$v=\frac{V}{N}=\frac{(a\sqrt{2})^3}{4}=\frac{a^3}{\sqrt{2}}.$$

Объем сферической ячейки, содержащей один атом, $\frac{4\pi}{3}a^3$ несколько больше этой величины.

Средняя потенциальная энергия атома, находящегося в подобной сферической ячейке, зависит от его расстояния r от центра последней и ее радиуса a примерно таким же образом, как и в случае трехатомной модели с закрепленными крайними атомами, которая была рассмотрена нами выше (рис. 25 и 26). Эту потенциальную энергию мы будем обозначать в дальнейшем через $U_a(r)$. Она равна произведению z на среднее значение потенциальной энергии $U(\mathbf{r}-\mathbf{a})$ данного атома, находящегося на расстоянии r от центра ячейки, по отношению к одному из соседних атомов в предположении, что все положения последнего на поверхности ячейки равновероятны.

Так как энергия $U(\mathbf{r}-\mathbf{a})$ зависит только от расстояния

$$|\mathbf{a}-\mathbf{r}|=\sqrt{a^2+r^2-2ar\cos\theta},$$

где θ — угол между **a** и **r**,

$$U_a(r) = \frac{z}{2}\int_0^{\pi} U\sqrt{(a^2 + r^2 - 2ar\cos\theta)}\sin\theta d\theta,$$

т. е.

$$U_a(r) = \frac{r}{2}\int_{-1}^{+1} U(\sqrt{a^2 + r^2 - 2ar\xi})\,d\xi. \tag{38}$$

Полагая, например,

$$U = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (m < n),$$

получаем

$$U_a(r) = \frac{z}{2}\left\{\frac{B}{(n-2)\,a^n}\frac{a}{r}\left[\left(1-\frac{r}{a}\right)^{-n+2} + \left(1+\frac{r}{a}\right)^{-n+2}\right] - \right.$$
$$\left. - \frac{A}{(m-2)\,a^m}\frac{a}{r}\left[\left(1-\frac{r}{a}\right)^{-m+2} + \left(1+\frac{r}{a}\right)^{-m+2}\right]\right\}. \tag{38a}$$

Главное преимущество рассматриваемого метода заключается в том, что, сводя взаимодействие атомов друг с другом к действию некоторого внешнего поля $U_a(r)$ на каждый из них, можно легко вычислить свободную энергию образуемой ими системы. Точно так же как и в случае идеального газа, частицы которого совершенно не действуют друг на друга, свободная энергия Ψ всей системы оказывается равной $N\psi$, где ψ — свободная энергия одного атома, определяемая обычным образом по формуле

$$e^{-\frac{\psi}{kT}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\int_0^a e^{-\frac{U_a(r)}{kT}}\,4\pi r^2 dr.$$

Полагая далее

$$\int_0^a e^{-\frac{U_a(r)}{kT}}\,4\pi r^2 dr = ve^{-\frac{\chi(v)}{kT}}, \tag{39}$$

где $v = \frac{4\pi}{3}a^3$ — объем, приходящийся на один атом, а χ — некоторая функция v или a, которую можно рассматривать как среднее значение потенциальной энергии $U_a(r)$ для всей ячейки, получаем

$$\psi = -kT\ln\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} + \chi(v). \tag{39a}$$

Первый член в этом выражении соответствует идеальному газу при отсутствии каких-либо внешних сил и может быть представлен обычным выражением для давления подобного газа

$$p=\frac{kT}{v}=nkT\left(n=\frac{N}{V}\right).$$

Второй член определяет, следовательно, отклонение поведения жидкости от поведения идеального газа. Фактически при увеличении a энергия $U_a(r)$ стремится к постоянному значению 0, которое соответствует свободному движению всех атомов. Ясно, однако, что для больших значений a рассматриваемое приближение становится непригодным, так как представление об атоме, запертом в сферической «клетке» его соседями, не может соответствовать действительности (атом легко выскакивает наружу из «клетки» со слишком широко расставленными «прутьями»). Отсюда следует, что выражение (38a) может применяться лишь для таких объемов, которые не больше, например, удвоенного объема тела при $T=0$ и $p=0$.

Так как вычисление функции $\chi(v)$ с помощью (39) и (39a) представляет собой довольно трудную задачу и так как выражение $U(r)=-\frac{A}{r^m}+\frac{B}{r^n}$ для взаимной энергии двух атомов является, вообще говоря, лишь удобным приближением, следуя Леннард-Джонсу и Девоншайру, представим эту функцию в виде

$$\chi(v)=-\frac{\alpha}{v^{\mu}}+\frac{\beta}{v^{\nu}}, \tag{40}$$

где $\mu=\frac{m}{3}$ и $\nu=\frac{n}{3}$, подобрав коэффициенты α и β так, чтобы минимум этого выражения получался при $v=\frac{4\pi}{3}a^3$.

Вытекающее отсюда уравнение состояния жидкости имеет вид

$$p=\frac{kT}{v}-\frac{\partial\chi}{\partial v}, \tag{41}$$

т. е.

$$p=\frac{kT}{v}+\frac{\alpha\mu}{v^{\mu+1}}-\frac{\beta\nu}{v^{\nu+1}}. \tag{41a}$$

Последние два члена могут быть представлены графически кривой такого же типа, как та, которая изображает взаимную потенциальную энергию двух атомов как функцию расстояния между ними.

Прибавляя к ним первый (гиперболический) член, мы получаем для различных значений температуры T семейство кривых такого же вида, как изотермы теории Ван-дер-Ваальса, с характерным колебанием давления при температурах, лежащих ниже некоторой критической темпера-

туры T_c. Последняя определяется из условий $\frac{\partial p}{\partial V}=0$, $\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}=0$, которые дают

$$T_c=\frac{\mu(\mu+1)}{kv_c^{\mu}}\alpha\left(1-\frac{\mu}{\nu}\right), \tag{42}$$

где

$$v_c=\left[\frac{\nu^2(\nu+1)}{\mu^2(\mu+1)}\frac{\beta}{\alpha}\right]^{\frac{1}{\nu-\mu}} — \tag{42a}$$

критический объем.

Мы получаем далее,

$$\frac{kT_c}{p_c v_c}=\left(1+\frac{1}{\mu}\right)\left(1+\frac{1}{\nu}\right)\equiv C, \tag{42b}$$

где p_c — критическое давление.

Полагая $\mu=2$, т. е. $m=6$ (что соответствует поляризационным силам притяжения между атомами неона или аргона) и $\nu=4$ ($n=12$), находим $C=1.87$, тогда как фактическое значение постоянной C для большинства веществ лежит между 3 и 4.

Вводя далее нормальное значение объема $v=v_m$, соответствующее минимальному значению χ (т. е. $a=r_0$), получаем $\frac{v_c}{v_m}=1.82$, тогда как на опыте критический объем оказывается примерно в 2.2 раза больше объема кристалла при $T=0$.

Если атомы рассматриваемого вещества трактовать не как точечные центры, а как твердые шарики диаметра d, то уравнение (39) для функции χ должно быть заменено следующим:

$$\int_0^{a-d} e^{-\frac{U_a(r)}{kT}}4\pi r^2 dr=\frac{4\pi}{3}(a-d)^3 e^{-\frac{\chi(v)}{kT}},$$

причем для давления получается выражение

$$p=\frac{kT}{v\left[1-\left(\frac{v_0}{v}\right)\right]^{1/3}}-\frac{\partial\chi}{\partial v}\quad\left(v_0=\frac{4\pi}{3}d^3\right)$$

вместо (41). Это уравнение весьма сходно с тем, которое вытекает из теории Ван-дер-Ваальса, в особенности если положить $\chi=-\frac{a}{v}$. Ясно, что при таких условиях наше приближение будет пригодно лишь для таких значений a, которые заключены в пределах между d и $2d$ (так, чтобы области, приходящиеся на соседние атомы, не налагались друг на друга).

Следует прибавить, что формула $\chi=-\frac{a}{v}$, соответствующая теории Ван-дер-Ваальса, отнюдь не предполагает взаимного притяжения частиц

с силой, обратно пропорциональной кубу расстояния. В действительности эта формула не зависит от фактического закона сил и вытекает из предположения, что все относительные положения любых двух атомов, удовлетворяющие условию $r > d$, равновероятны. Это предположение может быть оправдано только в случае разреженных газов.

При рассмотрении изотерм, определяемых уравнениями (39) и (39а), мы предположили, что функция $\chi(v)$ (т. е. коэффициенты α и β) не зависит от температуры (так же, как в уравнении Ван-дер-Ваальса). Более точный расчет, основанный на выражении (38а) с $m=6$ и $n=12$, приводит к более сложным результатам, которых мы не будем воспроизводить здесь. Заметим лишь, что они не отличаются существенным образом от результатов упрощенной теории, хотя и приводят к несколько лучшему согласию с опытными данными. Так, например, Леннард-Джонс и Девоншайр находят для критической температуры неона и аргона значения 48 и 161°K, которые очень хорошо согласуются с экспериментальными (44 и 150°K).

Если пренебрегать зависимостью $\chi(v)$ от температуры, то из выражения (39а) для свободной энергии вытекает, что жидкость должна обладать при постоянном объеме той же теплоемкостью $\frac{3}{2}R$ (т. е. 3 кал./моль), что и идеальный газ. Отсюда ясно, что зависимость $\chi(v)$ от температуры должна приниматься во внимание, если мы желаем получить сколько-нибудь точное описание термодинамических свойств жидкостей.

Заметим, что при близости расстояния a к значению r_0 и очень высоких температурах атом должен находиться частью невдалеке от центра своей «клетки», который соответствует минимуму энергии $U_a(r)$ (ср. кривую рис. 26). При таких условиях можно положить

$$U_a(r) = U_a(0) + \frac{1}{2} f r^2,$$

подобно тому как мы делали это в случае твердого тела, что дает

$$\int_0^a e^{-\frac{U_a(r)}{kT}} 4\pi r^2 dr \approx e^{-\frac{U_a(0)}{kT}} \int_0^\infty e^{-\alpha r^2} 4\pi r^2 dr = e^{-\frac{U_a(0)}{kT}} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2},$$

где $\alpha = \frac{f}{2kT}$ и, следовательно,

$$\psi = -kT \ln\left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\left(\frac{2\pi kT}{f}\right)^{3/2}\right] + U_a(0),$$

или, так как $\sqrt{\frac{f}{m}} = 2\pi\nu$,

$$\psi = -3kT \ln \frac{kT}{h\nu} + U_a(0).$$

Мы возвращаемся, таким образом, к выражению для свободной энергии, которое уже рассматривалось нами раньше для случая жидкостей в твердообразном состоянии.

Своеобразный интерес представляет вопрос об уравнении состояния сильно сжатых газов при сверхкритических температурах и давлениях. В этом случае силы сцепления перестают играть существенную роль (см. § 1) и сжимаемость тела определяется в основном силами междучастичного отталкивания, возникающими при достаточно тесном сближении частиц. Эти силы можно трактовать как упругие силы, связанные со сжимаемостью самих молекул. В обычной теории Ван-дер-Ваальса молекулы трактуются как абсолютно твердые шарики. Это предположение приводит к абсурдным результатам в сверхкритической области. Как показал П. Вейсс [55] на примере гелия, соотношение между объемом и давлением при сверхкритических температурах (до 700°K) может быть описано формулой Ван-дер-Ваальса

Таблица 6

Интервал температуры, °C	a	b
400—300	—0.000240	0.000355
300—200	—0.000267	0.000344
100—50	—0.000145	0.000407
0—50	—0.000040	0.000491
—50—100	—0.000006	0.000529
—150—183	+0.000035	0.000592
—252—258	+0.000057	0.000663

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$$

в случае, если коэффициенты a и b считать монотонно убывающими функциями температуры, причем коэффициент a может принимать не только положительные (при низких температурах), но и отрицательные значения (при достаточно высоких температурах). В табл. 6 приведены значения a и b, полученные Вейссом.

Из данных табл. 6 следует, что коэффициент b, характеризующий объем частиц, также несколько уменьшается с повышением температуры. Это объясняется тем, что при столкновении друг с другом частицы взаимно сжимаются в тем большей степени, чем больше энергия их теплового движения. При этом их взаимодействие, сводящееся к взаимному отталкиванию, может быть охарактеризовано возрастающим отрицательным внутренним давлением.

[55] P. Weiss. Jubilé de M. Brillouin. Paris, 1936.

Глава четвертая

ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ В ЖИДКОСТЯХ И ИХ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

§ 1. Тепловое движение в простых (унарных) жидкостях

В предыдущей главе мы уже установили тот факт, что при температурах, близких к температуре плавления, тепловое движение в жидкостях должно иметь такой же характер, как и в твердых телах, т. е. сводиться в основном к гармоническим колебаниям частиц около некоторых средних положений равновесия.

Этот вывод на первый взгляд приводит к противоречию. Между кристаллами и жидкостями существует резкое различие, выражающееся в том, что первые являются твердыми (т. е. допускают лишь обратимые упругие изменения формы), а вторые — текучими. Твердость кристаллов вполне соответствует представлению о том, что тепловое движение атомов сводится к малым колебаниям около неизменных относительных положений равновесия. Однако подобное представление совершенно не согласуется со свойством текучести жидкостей.

Выход из этого противоречия заключается в предположении о том, что положения равновесия атомов в жидком теле (например, расплавленном металле) не абсолютно неизменны, но имеют для каждого атома временный характер. Поколебавшись около одного и того же положения равновесия в течение некоторого времени τ, рассматриваемый атом может перескочить в новое положение равновесия, расположенное по соседству на расстоянии того же порядка величины, что и расстояния между соседними атомами.

Если τ велико по сравнению с периодом колебаний τ_0 около исходного или нового положения равновесия, то его ограниченная длительность не может сказаться на величине теплоемкости жидкости (последняя в этом отношении остается «твердоподобной»); этой ограниченностью τ может, однако, объясняться текучесть жидкостей, если время τ мало по сравнению с обычными масштабами или, точнее, по сравнению с временем t, в течение которого внешние силы, стремящиеся деформировать жидкость, остаются неизменными если не по величине, то хотя бы по направлению.

В случае, если время t «очень мало», т. е. мало по сравнению с τ, жидкость под влиянием этих сил успеет испытать лишь упругую дефор-

мацию совершенно того же характера, что и твердое тело, подвергнутое действию рассматриваемых сил в течение неограниченного времени. Иными словами, свойственная жидкости текучесть может проявиться лишь при воздействии таких сил, которые изменяются по величине или по направлению достаточно медленно, т. е. так, что время их действия (в неизменном направлении) велико по сравнению со средним «временем оседлой жизни» атомов τ. При таких условиях свойственная жидкостям «твердость», т. е. упругость формы, обусловленная колебательным характером теплового движения атомов около «временных» положений равновесия, оказывается как бы «замаскированной» их текучестью.

Эти представления о характере теплового движения в жидкостях, высказанные мною в 1925 г., позволяют объединить друг с другом такие на первый взгляд взаимно исключающиеся свойства, как твердость и «жидкость», т. е. текучесть.

Попытка подобного синтеза этих противоположностей была впервые осуществлена Максвеллом в 60-х годах прошлого века.[1] При этом, однако, Максвелл исходил из чисто феноменологических соображений, заключавшихся в представлении деформации, возникающей под действием скалывающих напряжений, в виде суммы чисто упругой части, соответствующей твердому телу, и вязкой, характерной для жидкости.

Представление о колебательном движении частиц жидкости около положений равновесия, перемещающихся в свою очередь через относительно продолжительные промежутки времени $\tau \gg \tau_0$, является молекулярно-кинетической основой для феноменологической теории Максвелла (см. ниже). Это представление не следует рассматривать как придуманное ad hoc, т. е. специально для объяснения текучести жидкостей в связи с их сходством с твердыми телами в отношении величины теплоемкости. Уже при рассмотрении вопроса о тепловом движении в кристаллах (гл. I) на основании общих статистических соображений мы пришли к тому выводу, что и в этом случае положения равновесия, около которых колеблются атомы, остаются неизменными лишь в течение ограниченного времени, так что каждый атом странствует по всему объему, занимаемому кристаллом, перемещаясь из одного положения равновесия в соседнее путем обмена местами с соседним атомом или дыркой или путем перехода в междоузлие и перемещения из одного междоузлия в другое.

Поскольку в случае жидкостей тепловое движение атомов также сводится в основном к колебанию около положений равновесия, последние и здесь должны считаться не перманентными, а временными и даже, более того, кратковременными по сравнению со случаем твердых тел. Так как при этом в строении жидкостей отсутствует дальний порядок, характеризуемый наличием узловых точек и междоузлий, сам характер странствования (или «перемешивания») атомов в жидком теле значительно упрощается по сравнению с кристаллами, сводясь практически к одному лишь

[1] J. C. M a x w e l l, Phil. Trans., **154**, 49, 1867.

типу, который, по всей вероятности, может быть уподоблен перемещению атомов кристалла по междоузлиям при неправильном расположении узлов (т. е. отсутствии дальнего порядка).

Переход атома жидкости (расплавленного металла) из одного, временного, положения равновесия в соседнее можно рассматривать как последовательность двух актов: «испарения» из исходного положения в промежуточное, связанного с увеличением потенциальной или, точнее говоря, свободной энергии всего комплекса, состоящего из самого атома и атомов, окружающих его, на некоторую величину $\Delta U = W$ («энергия активации»), и «конденсации» из промежуточного положения в новое положение равновесия с практически мгновенным сбрасыванием избыточной кинетической энергии, в которую при этом переходит энергия активации (исключающим возможность возвращения в исходное положение).

При таких условиях зависимость «времени оседлой жизни» τ от температуры может быть представлена формулой (10а) гл. I, т. е.

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}. \tag{1}$$

Этим временем определяются средняя скорость перемещения атомов жидкости

$$w = \frac{\delta}{\tau} = \frac{\delta}{\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}} \tag{1a}$$

и коэффициент самодиффузии, характеризующий скорость их взаимного «перемешивания»,

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau} = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}. \tag{1b}$$

Последняя формула непосредственно подтверждается на опыте.

Такого рода опыты были впервые осуществлены Хевеши методом радиоактивных изотопов в применении к расплавленному свинцу. При этом энергия разрыхления W свинца в жидком состоянии оказывается значительно меньше, чем в случае твердого кристаллического свинца. Уменьшение W при плавлении представляется вполне естественным следствием увеличения объема и уменьшения степени порядка в относительном расположении атомов.[2]

Если бы при понижении температуры рассматриваемые (металлические) тела не переходили из аморфного состояния в кристаллическое, то, сохраняя аморфную, т. е. лишенную дальнего порядка, структуру, они постепенно утрачивали бы текучесть и при достаточно низких температурах, которым соответствуют значения τ порядка часов и суток, стано-

[2] Аналогичное уменьшение энергии разрыхления при плавлении кристаллических тел примерно в 3—4 раза наблюдается также и в случае диффузии посторонних атомов.

вились бы практически абсолютно твердыми. Непрерывный переход из жидкого состояния в твердое, без кристаллизации, наблюдается на самом деле у многих «стеклообразных» веществ с более или менее сложным химическим составом; он может быть достигнут, как мы увидим ниже (гл. VII), достаточно быстрым охлаждением.

§ 2. Вязкость простых жидкостей

Изложенные в предыдущем параграфе представления образуют основу молекулярно-кинетической теории вязкости жидкостей, которая была развита мной впервые в 1925 г.[3] Заметим, что более ранние попытки объяснения вязкости жидкостей исходили из общепринятой в то время аналогии между жидким и газообразным состоянием и сводили происхождение вязкости к одному и тому же механизму переноса количества движения при перемешивании частиц. В случае газов этот механизм оправдывается тем, что бо́льшую часть времени частицы движутся прямолинейно и равномерно, так что количество движения каждой из них остается постоянным. При таких условиях ликвидацию различия в макроскопическом движении соседних слоев (или элементов объема) можно трактовать как результат перемешивания молекул с различными добавочными (макроскопическими) скоростями. Естественно, что в этом случае коэффициент вязкости η, являющийся мерой скорости ликвидации различия в макроскопическом движении, оказывается пропорциональным коэффициенту диффузии (или самодиффузии) D, являющемуся мерой скорости перемешивания частиц. Связь между обоими коэффициентами может быть найдена непосредственно из сопоставления уравнения движения вязкой среды

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p, \qquad (2)$$

где ρ — плотность, p — давление, $\mathbf{v}$ — вектор макроскопической скорости, с уравнением диффузии или, вернее, самодиффузии

$$\frac{\partial n^*}{\partial t} = D \nabla^2 n^*, \qquad (2a)$$

где n^* — концентрация «меченых» частиц (например, частиц радиоактивного изотопа).

Если в уравнении (2) отбросить последний член, характеризующий влияние гидростатического давления, заменить $\frac{d\mathbf{v}}{dt}$ на $\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t}$ (что возможно в случае малых скоростей) и, наконец, пренебречь изменением плотности (т. е. сжимаемостью среды), то оно принимает вид

$$\frac{\partial (\rho \mathbf{v})}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \nabla^2 (\rho \mathbf{v}), \qquad (2b)$$

[3] J. Frenkel, Z. Phys., 35, 652, 1926.

отличающийся от (2a) лишь заменой концентрации n^* плотностью макроскопического количества движения $\rho \mathbf{v}$. Тот факт, что в случае газа выравнивание количества движения, обусловленное вязкостью, происходит путем простого перемешивания частиц со скоростью, определяемой коэффициентом самодиффузии, может быть при этом выражен равенством соответствующих коэффициентов в уравнениях (2a) и (2b), т. е.

$$\frac{\eta}{\rho} = D. \tag{3}$$

К тому же результату приводит, как известно, непосредственное вычисление коэффициента вязкости η по известным методам кинетической теории газов, причем коэффициент диффузии выражается формулой

$$D = \frac{1}{3} lw, \tag{3a}$$

где w — средняя скорость теплового движения, а l — средняя длина свободного пробега.

Аналогичный подход к вопросу о вязкости жидкостей имеет некоторый смысл лишь в области очень высоких температур, близких к критической, когда тепловое движение в жидкости приобретает характер, сходный с тепловым движением в газах. При этом оказывается необходимым вводить поправки на конечные размеры частиц, а также отчасти на силы их взаимного притяжения, подобно тому как делается в теории уравнения состояния газа при переходе от формулы Клапейрона к формуле Ван-дер-Ваальса.

Не останавливаясь на этом вопросе и возвращаясь к рассмотрению жидкостей при низких температурах (близких к температуре кристаллизации), мы должны в данном случае для объяснения вязкости избрать совершенно иной путь, чем в случае газов, и исходить из представлений, основанных на аналогии между тепловым движением в жидкостях и в твердых телах.

С этой точки зрения трактовать вязкость жидкости как результат переноса в ней количества движения представляется совершенно бессмысленным, ибо количество движения каждой отдельной частицы (атома в рассматриваемом нами случае простых жидкостей) отнюдь не остается постоянным даже приблизительно, как в случае газов, но быстро колеблется в связи с колебаниями частицы около положения равновесия. При таких условиях естественно исходить непосредственно из подвижности отдельных частиц, т. е. средней скорости, которая приобретается любой из них по отношению к окружающим, если на нее действует внешняя сила, равная единице, в то время как окружающие частицы не испытывают действия каких-либо внешних сил. Совершенно очевидно, что текучесть жидкости, измеряемая величиной, обратной коэффициенту вязкости $\left(\frac{1}{\eta}\right)$, должна быть пропорциональна подвижности

образующих ее частиц. А так как последняя, согласно соотношению Эйнштейна, в свою очередь пропорциональна коэффициенту диффузии, отсюда следует, что вязкость жидкостей в твердоподобном состоянии (т. е. вблизи температуры отвердевания), в противоположность вязкости газов, должна быть не прямо пропорциональна коэффициенту диффузии, а наоборот, обратно пропорциональна ему. Этим обстоятельством сразу же объясняется тот факт, что с повышением температуры вязкость жидкостей уменьшается, в то время как вязкость газов увеличивается пропорционально $\sqrt{T}$ [последнее обстоятельство непосредственно следует из формул (3) и (3a)]. Так как коэффициент диффузии (самодиффузии) жидкостей пропорционален выражению $e^{-\frac{W}{kT}}$, то этим же выражением должна, согласно предыдущему, определяться и текучесть жидкостей. Иными словами, их вязкость как функция температуры должна определяться формулой вида

$$\eta = Ae^{\frac{W}{kT}}, \tag{4}$$

где коэффициент A можно считать приблизительно постоянным.

К такому же результату приводит и более точное рассмотрение вопроса, которое позволяет, кроме того, определить абсолютное значение коэффициента A.

Наиболее просто этот результат может быть получен следующим образом. Будем рассматривать одну из частиц жидкости как макроскопический шарик с радиусом a и определим сопротивление F, которое он испытывает со стороны окружающей жидкости при движении относительно нее со средней скоростью v, по известной формуле Стокса

$$F = 6\pi a\eta v. \tag{5}$$

Переписывая эту формулу в виде $v = uF$, мы видим, что подвижность рассматриваемой частицы u может быть выражена через коэффициент вязкости η формулой

$$u = \frac{1}{6\pi a\eta}. \tag{5a}$$

С другой стороны, согласно соотношению Эйнштейна (справедливому при не слишком больших значениях силы F),

$$u = \frac{D}{kT}. \tag{5b}$$

Комбинируя эти формулы, получаем

$$\eta = \frac{kT}{6\pi aD}. \tag{6}$$

Возращаясь к «микроскопической» точке зрения и подразумевая под D коэффициент самодиффузии рассматриваемой жидкости, имеем

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}.$$

При подстановке этого выражения в предыдущую формулу она принимает вид

$$\eta = \frac{kT\tau_0}{\pi a\delta^2} e^{\frac{W}{kT}}, \qquad (6a)$$

т. е. сводится к формуле (4), если положить в ней

$$A = \frac{kT\tau_0}{\pi a\delta^2}. \qquad (7)$$

Формула (4) очень точно описывает зависимость вязкости не только простых, но и более сложных жидкостей от температуры *при постоянном внешнем давлении*. Экспериментальные значения коэффициента A оказываются, однако, примерно в 100 — 1000 раз меньше теоретического значения (7).[4] Последнее обстоятельство объясняется той же причиной, что и кажущееся несовпадение предэкспоненциального множителя в выражении (1b) для коэффициента диффузии с теоретическим значением $\frac{\delta^2}{6\tau_0}$, а именно уменьшением энергии W с повышением температуры вследствие теплового расширения жидкости при постоянном давлении. Полагая, согласно формуле (40) гл. I,

$$W = W_0 - \gamma kT,$$

получаем для коэффициента диффузии выражение

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{\gamma} e^{-\frac{W_0}{kT}}$$

и соответственно этому — прежнее выражение (4) для коэффициента вязкости со значением A, уменьшенным в e^{γ} раз, т. е.

$$A = \frac{kT\tau_0}{\pi a\delta^2} e^{-\gamma}. \qquad (7a)$$

Для приведения теоретических значений в согласие с экспериментальными следует положить $e^{\gamma} \approx 100$, т. е. $\gamma \approx 5$, что соответствует уменьшению «энергии разрыхления» W примерно на 10 кал./моль при повышении T на 1°. Соответственно этому полученные выше значения τ нужно увеличить примерно в 100 раз.

[4] При вычислении A по формуле (7) можно положить $a \approx \delta \approx 10^{-8}$ см, $\tau_0 \approx 10^{-13}$ сек., что при $T = 300°$K дает $A = 10^{-3}$ ед. CGSE.

Если учитывать зависимость W не только от температуры, но и от давления, согласно формулам $W = W_0 - \beta(V - V_0)$ и $V - V_0 = -\frac{V_0}{\varkappa} p$, то для коэффициента A получается экспоненциальная зависимость от давления

$$A = A_0 e^{\frac{\beta V_0}{\varkappa kT} p}, \tag{7b}$$

где A_0 — значение A при $p=0$. Эта зависимость также находится в хорошем согласии с экспериментальными данными, в частности с результатами опытов Бриджмена, применявшего давления до 40 тыс. атм.

Замечая, что $\gamma = \frac{\beta}{k} v_0 \alpha$, где α — коэффициент расширения рассматриваемой жидкости, можно переписать предыдущую формулу в виде

$$A = A_0 e^{\frac{p}{p_0}}, \tag{8}$$

где

$$p_0 = \frac{\alpha \varkappa T}{\gamma}. \tag{8a}$$

Последняя величина представляет собой давление, при котором, согласно нашей теории, вязкость должна увеличиваться в $e=2.7$ раз. Полагая здесь $\alpha \approx 10^{-5}$ и $\varkappa \approx 10^{12}$ дин/см^2, получаем при $\gamma=5$ и $T=300°$K:

$$p_0 \approx 10^9 \text{ дин/см}^2 \approx 1000 \text{ кг/см}^2, \text{ т. е. } 1000 \text{ атм.}$$

Отсюда следует, что при давлении $p=10\,000$ атм. вязкость жидкости должна увеличиваться по сравнению со своим нормальным значением при той же (комнатной) температуре примерно в $e^{10} \approx 10^4$ раз. Этот результат дает несколько преувеличенное представление о порядке величины влияния, оказываемого давлением на вязкость жидкостей. Для разных жидкостей это влияние может быть, однако, весьма различным в зависимости от соответствующего значения p_0.[5] Следует также иметь в виду, что распространение формулы (8) на какие угодно высокие давления недопустимо потому, что эта формула основана на предположении о линейной зависимости энергии разрыхления W от объема и линейной зависимости последнего от давления; при сверхвысоких давлениях эти зависимости могут иметь более сложный характер.

---

[5] Согласно вычислениям Эйринга и Юэлла (H. Eyring and R. H. Ewell, J. Chem. Phys., 5, 734, 1937), для бромистого этила, этилового эфира и сероуглерода величина p_0 при комнатной температуре близка к 2000 атм. Отношение η/η_0 при $p=2000$ атм. равно в первом случае 3.74, во втором — 2.20 и в третьем — 2.03. При $p=10\,000$ атм. оно должно было бы иметь порядок величины $e^5 \approx 100$. Заметим, что в ряде случаев зависимость вязкости от давления лучше выражается степенной формулой, чем показательной.

Согласно изложенным представлениям, аналогичное влияние должно оказывать давление на коэффициент диффузии; до сих пор, однако, этот вопрос не подвергался экспериментальному исследованию.

§ 3. Механизм вязкого течения и его связь с максвелловской теорией релаксационной упругости

Данный нами вывод формул (4) и (7) может показаться недостаточно строгим, так как он основан на применении макроскопического выражения (5а) для подвижности шарика, погруженного в вязкую жидкость, к атомам самой этой жидкости. По этому поводу следует отметить, что применение того же макроскопического метода к теоретическому определению подвижности ионов в растворах электролитов приводит к значениям, вполне удовлетворительно согласующимся с экспериментальными данными как в смысле порядка величины, так и в смысле зависимости от температуры и даже, в большинстве случаев, от радиуса ионов. Что касается принципиального оправдания применимости макроскопического метода к частицам атомных размеров, то в рассматриваемом случае оно вытекает из того, что использование законов гидродинамики вязкой жидкости для решения вопроса о подвижности одной из ее частиц, трактуемой как маленький шарик, учитывает весьма важный момент, не отмечавшийся нами до сих пор, а именно: перемещение каждой частицы жидкости из одного положения равновесия в соседнее сопровождается некоторым перемещением окружающих ее частиц, которое более или менее правильным образом описывается уравнениями гидродинамики несжимаемой вязкой жидкости. При статистическом рассмотрении этого вопроса мы представляем себе дело так, как если бы одна интересующая нас частица перемещалась в среде, образованной закрепленными на своих местах остальными частицами, не учитывая явным образом сопутствующих перемещений окружающих частиц. Неявным образом связь между всеми ними учитывается гипотезой об обмене энергии; без этого обмена рассматриваемая частица не могла бы преодолеть потенциального барьера, отделяющего ее исходное положение равновесия от следующего, а преодолев его, не могла бы оставаться длительное время на новом месте.

Таким образом, хотя упрек в недостаточной строгости предыдущего вывода формул (4) и (7) оказывается несостоятельным, нельзя, однако, не признать, что этот вывод страдает некоторым формализмом, не раскрывая конкретным образом того механизма, который лежит в основе процесса вязкого течения жидкости и определяет величину коэффициента вязкости.[6]

---

[6] Этим, вероятно, объясняется тот факт, что разные авторы, занимавшиеся вопросом о вязкости жидкостей, в частности Андраде, давший в 1928 г. теорию скорее качественного, чем количественного характера, по идее близкую к моей теории 1926 г., не заметили их сходства. Не уяснил себе, по-видимому, сущности моей теории и Эйринг, который развил ее в 1938 г. с помощью своего метода «промежуточного комплекса», используя ту же самую идею перехода частиц из одного положения равновесия в другое через активационный барьер (см.: E. N. Andrade, Phil. Mag., **17**, 705, 1934; см. также обзор: A. Gemant, J. Appl. Phys., **11**, 647, 1940).

Я приведу поэтому другой вывод предыдущих результатов, не страдающий этим недостатком. Подобно предыдущему, он базируется на понятии подвижности отдельных частиц жидкости, но не связывает этой подвижности феноменологическим образом с коэффициентом вязкости [по формуле (5а)], а применяет ее к описанию механизма течения вязкой жидкости.

Представим себе, что это течение происходит в направлении оси x (слева направо) и что средняя (макроскопическая) скорость его v возрастает в направлении оси y (снизу вверх). Рассмотрим слой жидкости толщиной $dy = \delta$ (где δ — среднее расстояние между соседними частицами), заключенный между плоскостями $y = y_0$ и $y = y_0 + \delta$. Если нижележащий слой движется как целое с некоторой средней скоростью $v = v_0$, то рассматриваемый слой движется по отношению к нему со средней скоростью $\Delta v = \frac{\partial v}{\partial y} dy = \frac{\partial v}{\partial y} \delta$. Это движение можно считать обусловленным силой, действующей на рассматриваемый слой слева направо со стороны следующего слоя (расположенного над ним и стремящегося увлечь его вслед за собой). Обозначим эту силу, отнесенную к единице площади, через P (касательное напряжение). В таком случае на каждую частицу рассматриваемого слоя приходится сила $F = P\delta^2$ (поскольку площадь, занимаемая каждой частицей, равна δ^2). В то время как положения равновесия всех этих частиц перемещаются в среднем со скоростью v_0 (так же как и у частиц предыдущего слоя), каждая из них колеблется около своего временного положения равновесия, меняя его через время, равное в среднем τ, на одно из соседних положений, находящихся спереди, сзади, слева, вверху или внизу. Последние два перемещения мы будем игнорировать, так как они не влияют на среднее движение рассматриваемого слоя по отношению к предыдущему. Это движение, происходящее в среднем со скоростью Δv, складывается на самом деле из ряда дискретных скачков, производимых отдельными частицами в разные моменты при переходе из исходных положений равновесия в соседние на расстояние δ преимущественно вправо, т. е. в направлении действующей на них силы. При этом, согласно определению подвижности u, мы имеем

$$\Delta v = uF = uP\delta^2.$$

Полагая здесь $\Delta v = \frac{\partial v}{\partial y} \delta$, мы приходим к обычному соотношению между градиентом скорости и касательной силой на единицу площади

$$\frac{\partial v}{\partial y} = u\delta P,$$

в которой роль коэффициента вязкости η играет обратное значение произведения $u\delta$. Мы получаем, таким образом, следующее выражение для коэффициента вязкости:

$$\eta = \frac{1}{u\delta}, \tag{9}$$

которое отличается от (5a) лишь отсутствием множителя 6π и заменой «радиуса» частицы a практически эквивалентной величиной междучастичного расстояния δ. В результате после замены подвижности u ее выражением через коэффициент диффузии по формуле (5b) для коэффициента вязкости получаем выражение

$$\eta = \frac{6kT\tau_0}{\delta^3} e^{\frac{W}{kT}}, \tag{9a}$$

практически совпадающее с (6a).

Приведенный выше анализ молекулярно-кинетического механизма, лежащего в основе течения жидкостей, позволяет подойти к вопросу об определении коэффициента вязкости другим путем, намеченным еще Максвеллом и основанным на упомянутой в § 1 комбинации вязкого течения с упругой деформацией сдвига, обусловленной тем же самым касательным напряжением.

Если бы частицы жидкости не могли или, вернее, не успевали, вследствие слишком быстрого изменения направления действующей силы, перескакивать из одних положений в другие, лежащие преимущественно в этом направлении, то действие касательного напряжения сводилось бы к упругой деформации сдвига, обусловленной незначительным смещением положений равновесия частиц в каждом слое жидкости по отношению к соседним слоям, совершенно так же, как в обыкновенном твердом теле, т. е. согласно уравнению

$$\frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{1}{G} P,$$

где ξ — смещение вправо слоя, расположенного на высоте y, а G — модуль сдвига. Дифференцируя это уравнение по времени и полагая $\frac{d\xi}{dt} = v'$, можно переписать его в виде

$$\frac{\partial v'}{\partial y} = \frac{1}{G} \cdot \frac{dP}{dt}.$$

С другой стороны, при неизменном направлении силы P в течение времени, достаточно большого в сравнении с временем оседлой жизни частиц τ, жидкость, помимо этой упругой деформации, должна испытывать вязкое течение со скоростью v'', определяемой уравнением

$$\frac{dv''}{\partial y} = \frac{1}{\eta} P.$$

Полная скорость смещения слоев жидкости v равна, очевидно, сумме v' и v''. Мы получаем, таким образом, следующее уравнение для результирующего движения «твердо-текучего» тела:

$$\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{1}{G} \cdot \frac{dP}{dt} + \frac{1}{\eta} P. \tag{10}$$

К этому уравнению и сводится содержание максвелловской «релаксационной теории упругости». Название ее вытекает из того обстоятельства, что, согласно уравнению (10), «упругое» (точнее, «упруго-вязкое») напряжение P при внезапной остановке движения не сохраняет того значения $G\frac{\partial \xi}{\partial x}$, которое соответствует мгновенной величине упругой деформации, как в обычной теории упругости, и не обращается сразу в нуль, как этого требует обычная (макроскопическая) теория вязкости, но постепенно падает до нуля от исходного значения P_0 в момент $t=0$.

Закон этого спадания определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{1}{G}\cdot\frac{dP}{dt}+\frac{1}{\eta}P=0,$$

к которому сводится уравнение (10) при $v=0$. Решение его при условии $P=P_0$ в начальный момент ($t=0$) имеет вид

$$P=P_0 e^{-\frac{t}{\tau_M}}, \tag{10a}$$

$$\tau_M=\frac{\eta}{G}, \tag{10b}$$

здесь τ_M — время релаксации Максвелла.

В теории Максвелла время релаксации оставалось совершенно неопределенным. С излагаемой нами молекулярно-кинетической точки зрения представляется естественным отождествить его с временем оседлой жизни частиц (почему мы и обозначили его той же буквой τ). Это обстоятельство не только явствует из существа дела, но подтверждается рассмотрением действия переменной силы, например колеблющейся по гармоническому закону

$$P=Ae^{i\omega t}.$$

Правая часть уравнения (10) сводится при этом к

$$\left(\frac{1}{G}i\omega+\frac{1}{\eta}\right)Ae^{i\omega t}=\frac{1}{\eta}(1+i\omega\tau)P.$$

Если произведение $i\omega\tau$ мало в сравнении с 1, т. е. если период колебания силы $\theta=\frac{2\pi}{\omega}$ велик по сравнению с временем релаксации τ, то вторым членом в скобках можно пренебречь; при таких условиях колебательное движение рассматриваемого тела имеет преимущественно вязкий характер, лишь в незначительной степени осложняясь упругой деформацией. В противоположном случае, если $\omega\tau \gg 1$, т. е. $\theta \ll \tau$, можно, наоборот, пренебречь единицей в сравнении с $i\omega\tau$, так как правая часть уравнения (10) сводится к $\frac{1}{G}\cdot\frac{dP}{dt}$ и колебательное движение тела принимает

преимущественно упругий характер, лишь слегка осложненный намечающимся (но не развивающимся) вязким течением.

Отсюда ясно, что максвелловское время релаксации по порядку величины совпадает со средним временем оседлой жизни частиц

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}.$$

Подставляя это выражение в формулу (10b), получаем

$$\eta = G\tau = G\tau_0 e^{\frac{W}{kT}}. \tag{11}$$

Эта формула совпадает с формулой (4) при следующем значении коэффициента A:

$$A = G\tau_0$$

или, если учесть зависимость W от температуры ($W=W_0-k\gamma T$),

$$A = G\tau_0 e^{-\gamma}.$$

Она очень близка к ранее выведенным нами формулам (6a) или (9a), отличаясь от них заменой выражения $\frac{kT}{\pi a\delta^2}$ или $\frac{6kT}{\delta^3}$ на модуль сдвига G.

Замечая, что $\frac{1}{a\delta^2} \approx \frac{1}{\delta^3} \approx n$, где n — число частиц в единице объема, мы видим, что прежние выражения для коэффициента вязкости оказываются эквивалентными новому, полученному на основе максвелловской релаксационной теории упругости, если модуль сдвига жидкости G отождествить (с точностью до коэффициента порядка 1—10) с давлением $p=nkT$, которое производили бы частицы жидкости, если бы при той же концентрации n они совершенно не взаимодействовали друг с другом, т. е. вели себя как частицы идеального газа при данной температуре T.

Такое определение модуля сдвига не имеет, конечно, физического смысла.

Истинное его значение для жидкостей может быть найдено теоретически из рассмотрения междучастичных сил совершенно таким же образом, как и для твердых тел, с учетом несколько большей величины междучастичных расстояний и отсутствия дальнего порядка в расположении атомов. Это обстоятельство должно быть связано с некоторым уменьшением значения модуля сдвига жидкостей по сравнению с соответствующими твердыми телами, без изменения, однако, порядка величины. Таким образом, модуль сдвига жидкостей должен иметь значение порядка 10^{10} дин/см, и притом практически не зависящее от температуры, если не считать незначительного его убывания с повышением температуры, обусловленного тепловым расширением и наблюдаемого также у твердых

тел.[7] О возрастании модуля сдвига с повышением температуры, как этого требовало бы отождествление G с $\frac{kT}{\delta^3}$, конечно, не может быть и речи.

Наша теория может быть согласована с теорией Максвелла, если отказаться от отождествления максвелловского времени релаксации τ_M со средним временем оседлой жизни τ и ввести соотношение

$$\tau_M = \tau \frac{kT}{G\delta^3}.$$

Так как при $T = 300°K$ давление $\frac{kT}{\delta^3}$ по порядку величины равно 10^{10}—10^{11} дин/см^2, т. е. того же порядка величины, что G, то при обычных условиях τ_M мало отличается от τ.

Формулы (6а) или (9а) имеют преимущество по сравнению с формулой (11) в том отношении, что они сохраняют смысл в предельном случае очень высоких температур, когда жидкость из твердоподобной становится газоподобной. В этом случае экспоненциальный множитель, объясняющий уменьшение вязкости жидкостей при нагревании в обычных условиях, приближается к постоянному значению, равному 1 (соответственно чему время оседлой жизни τ приближается к периоду одного колебания τ_0), и маскировавшаяся им зависимость предэкспоненциального множителя $A \approx nkT$ (или $nkTe^{-\gamma}$) от температуры приобретает существенное значение. Дальнейшему повышению температуры вместо убывания вязкости соответствует по формуле (6а) или (9а) ее возрастание, т. е. качественно такой же ход, как и в случае газов. В последнем случае, впрочем, вязкость должна была бы возрастать пропорционально квадратному корню из абсолютной температуры, а не пропорционально ее первой степени. Нетрудно убедиться, что асимптотическое выражение для коэффициента вязкости жидкости, даваемое формулой (6а) или (9а), при очень высоких температурах не только по характеру температурной зависимости, но и по абсолютному значению близко к тому, которое вытекает из кинетической теории газов, согласно формулам (3) и (3а). Полагая в них $\rho = nm$, где m — масса одной частицы, и $l = \frac{1}{\delta^2 n} \approx \delta$ $\left(\text{так как в случае жидкости } n \approx \frac{1}{\delta^3}\right)$, получаем

$$\eta \approx nm\delta w.$$

С другой стороны, при больших значениях T формула (6а) сводится к

$$\eta \approx nkT\tau_0 \approx nmw^2\tau_0.$$

Это выражение совпадает с предыдущим, если время τ_0 отождествить с временем, необходимым для прохождения расстояния δ со средней ско-

[7] Для большинства простых тел, например металлов (в форме мелкокристаллических агрегатов), модуль сдвига уменьшается в несколько раз при повышении температуры от нуля до точки плавления.

ростью теплового движения w [как это было сделано в § 1 гл. I при выводе формулы (10а)]. При высоких температурах такое отождествление представляется вполне естественным.

Если же время τ_0 считать постоянной величиной порядка 10^{-13} сек., то отношение $\frac{\delta}{\tau_0}$ по порядку величины оказывается близким к w. Подобное совпадение значения η при высоких температурах с газокинетическим значением обеспечивается и формулой (11); однако в предположении постоянства модуля сдвига G или, тем более, убывания его с повышением температуры формула (11) в этом случае, т. е. при приближении жидкости к газообразному состоянию, становится неприменимой.

§ 4. Дырочная теория диффузии и вязкости жидкостей

При выводе формулы для коэффициента вязкости в § 2 мы исходили из предположения, что к движению какой-либо частицы этой жидкости среди остальных применима формула Стокса, т. е. что подвижность частицы, трактуемой как шарик радиуса $a \approx 10^{-8}$ см, может быть вычислена по формуле $u = \frac{1}{6\pi\eta a}$. Комбинируя эту формулу с двумя выражениями Эйнштейна для коэффициента диффузии $D = ukT$ и $D = \frac{\delta^2}{6\tau}$ и пользуясь формулой $\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}$ для времени релаксации, мы получили выше выражение (6а) для коэффициента вязкости.

Если теперь вместо частицы самой жидкости рассматривать частицы какого-нибудь растворенного в ней постороннего вещества, то, применяя формулу Стокса, мы получим для подвижности этой «чужой» частицы значение того же порядка величины, что и для «своей» (поскольку различие между радиусами частиц невелико). Этот результат непосредственно подтверждается в случае ионов в водных (или иных) растворах электролитов, по электропроводности которых может быть вычислена подвижность ионов. При этом оказывается, что подвижность различных ионов имеет одинаковый порядок величины и одинаковый температурный ход, соответствующий температурной зависимости вязкости растворителя.

Этот результат представляется на первый взгляд вполне естественным и даже, пожалуй, тривиальным.

Из приблизительной одинаковости подвижности различных частиц в одной и той же жидкости вытекает, однако, тот факт, что и коэффициенты диффузии их $D = ukT$ должны быть также приблизительно одинаковыми, т. е. иметь такой же порядок величины и такой же температурный ход, что и коэффициент самодиффузии этой жидкости. Этот вывод находится в полном согласии с экспериментальными данными.

В то время как в случае твердых тел коэффициенты диффузии различных примесей очень сильно отличаются друг от друга и очень сильно

возрастают с повышением температуры, в случае жидкостей коэффициенты диффузии различных растворенных в ней веществ — твердых, жидких и газообразных — имеют сходные значения, лежащие при комнатной температуре в пределах от нескольких десятых до нескольких единиц квадратных сантиметров в сутки.

Так, например, при 18°С коэффициенты диффузии эманации радия, кислорода, HCl и сахара в воде равны соответственно 2.33, 1.61, 1.39 и 0.34 см²/сутки, несмотря на огромное различие между соответствующими молекулами как в отношении их физико-химических свойств, так и в отношении геометрических размеров. Любопытно, впрочем, что коэффициенты диффузии в жидкостях, как правило, мало зависят и от природы растворителя. Так, например, коэффициенты диффузии свинца, кадмия и золота в ртути при различных температурах, лежащих в интервале от комнатной до 500°С, изменяются в пределах всего лишь 0.72—3.18 см²/сутки; заметим для сравнения, что коэффициенты диффузии золота в расплавленном свинце и олове при 500°С равны 3.19 и 4.65 см²/сутки, а коэффициенты диффузии различных органических веществ в органических жидкостях при 20°С колеблются в пределах 0.4—2.6 см²/сутки.

Только в случае очень вязких жидкостей коэффициенты диффузии различных растворенных веществ могут принимать существенно отличные друг от друга значения, изменяясь обратно пропорционально вязкости при изменении растворителя, а также его температуры.

Сопоставление этих фактов с теоретическим выражением

$$D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}$$

для коэффициента диффузии приводит на первый взгляд к существенному затруднению. В самом деле, энергия W должна, казалось бы, определяться взаимодействием между молекулами растворителя и молекулой растворенного вещества; поэтому она должна была бы резко изменяться с изменением природы как того, так и другого.

Прежде чем заниматься разъяснением этой трудности, мы отметим следующее обстоятельство.

Поскольку энергия разрыхления W в случае жидкостей (которые и без того имеют сильно разрыхленную структуру в сравнении с твердыми телами) значительно меньше, чем в случае кристаллов, приближаясь к энергии плавления, множитель $e^{-\frac{W}{kT}}$ в первом случае должен быть гораздо ближе к 1 и изменяться гораздо меньше с температурой, чем во втором. Этим объясняется тот факт, что коэффициенты диффузии разных веществ в жидкостях, с одной стороны, во много раз (на несколько порядков величины) больше, чем в твердых телах, а с другой — гораздо менее чувствительны к изменениям температуры, а также природы растворителя или растворенного вещества. Заметим, что при $W \to 0$, т. е.

$e^{-\frac{W}{kT}} \to 1$, предыдущее выражение для D должно приближаться к предельному значению $\frac{\delta^2}{6\tau_0} = \frac{10^{-16}}{10^{-13}} \approx 10^{-3}$ см²/сек. ≈ 100 см²/сутки. Фактические значения D, как мы видели выше, примерно в 100 раз меньше этой цифры, что соответствует $e^{-\frac{W}{kT}} \approx 0.01$, т. е. $W \approx 4kT = 2400$—$10\,000$ кал./моль (при 300—800°K). Напомним для сравнения, что в случае твердых тел энергия разрыхления имеет порядок 10 000—50 000 кал./моль, что соответствует уменьшению D в миллионы и даже миллиарды раз при переходе от жидких тел к твердым и резкому обострению температурной зависимости $D\ (T)$.

Приблизительная одинаковость энергии разрыхления W для различных веществ, растворенных в одной и той же жидкости, и (приблизительное) совпадение ее с энергией активации, определяющей температурную зависимость коэффициента вязкости растворителя, могут быть объяснены следующим образом.

1. Если растворенное вещество состоит из молекул, размеры которых очень велики по сравнению с размерами молекул растворителя (например, растворы сахара или различных органических красителей в воде), то представление о тепловом движении частиц жидкости, которым мы пользовались выше, может применяться лишь к молекулам растворителя, а не к молекулам растворенных веществ.

Так же как и частицы коллоидных растворов, эти «макромолекулы» совершают броуновское движение, которое имеет мало общего с колебаниями около временных положений равновесия и перескоками в соседние положения равновесия. Представление о подобных положениях не имеет в этом случае никакого смысла. Поэтому введение энергии активации W, характеризующей длительность пребывания подобной макромолекулы в одном и том же положении равновесия $\left(\text{по формуле } \tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}\right)$, также не имеет смысла. Соответственно этому утрачивает смысл и формула $D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}$ для коэффициента диффузии, если подразумевать в ней под δ элементарное перемещение макромолекулы, а под τ_0 — период ее колебаний около равновесного положения. Формула же $D = ukT = \frac{kT}{6\pi\eta a}$ становится, наоборот, тем более точной, чем больше линейные размеры макромолекулы (a). Полагая в этой формуле $\eta = \frac{kT\tau_0}{\pi\delta_0^2 a_0} e^{\frac{W}{kT}}$, согласно (6a), где величины τ_0, a_0, δ_0 и W_0 относятся к молекулам растворителя, получаем для коэффициента диффузии выражение

$$D = \frac{\delta_0^2 a_0}{6a\tau_0} e^{-\frac{W_0}{kT}} = \frac{a_0}{a} D_0,$$

которое как в отношении характера температурной зависимости, так и в отношении порядка величины предэкспоненциального множителя находится в хорошем согласии с данными опыта.

2. Если молекулы растворенного вещества по своим размерам сравнимы с молекулами растворителя, то для них должны оставаться в силе обычное представление о тепловом движении в жидкостях и вытекающая из этих представлений формула $D = \frac{\delta^2}{6\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}$. При этом энергия активации W должна, казалось бы, определяться взаимодействием молекулы растворенного вещества с окружающими ее молекулами растворителя и потому должна была бы, вообще говоря, существенно отличаться от энергии активации W_0, характеризующей растворитель. В действительности же, как уже указывалось выше, энергия W во всех случаях оказывается весьма близкой к W_0.

Это обстоятельство можно объяснить двояким образом.

а) Во-первых, можно себе представить, что при перемещении маленьких молекул растворенного вещества окружающие молекулы растворителя увлекаются примерно таким же образом, как и при перемещении макромолекул, в соответствии с картиной, вытекающей из уравнений макроскопической гидродинамики. При этом не следует думать, что речь идет о сольватации растворенных молекул молекулами растворителя и движении всего сольватного комплекса как целого. Такая сольватация, если даже она имеет место, возвращает нас практически к рассмотренному выше случаю макромолекул. Если же она не имеет места, то «увлечение» молекул растворителя молекулой растворенного вещества имеет совершенно такой же характер, как и взаимное увлечение молекул растворителя в случае самодиффузии. При таких условиях энергия активации W, относясь не к одной лишь центральной частице (своей или чужой), а ко всему комплексу частиц, так или иначе участвующих в элементарном перемещении, не может полностью определяться взаимодействием растворенной частицы с частицами растворителя, но должна существенным образом зависеть от взаимодействия последних друг с другом. Ясно, что при таких условиях W не может существенно отличаться от W_0.

б) Такую картину коллективного перемещения группы частиц можно развить в несколько другом направлении так, чтобы рассматриваемая «центральная» частица (своя или чужая) была не «ведущей», а «ведомой», подобно тому как это имеет место в дырочном механизме диффузии в кристаллах. Представим себе, что перемещение рассматриваемой частицы из исходного положения равновесия в соседнее имеет не активный, а пассивный характер, т. е. обусловливается не случайным увеличением кинетической энергии рассматриваемой частицы при неизменном расположении окружающих, а случайным раздвиганием последних, т. е. образованием в непосредственной близости к данной частице микрополости (дырки), в которую она может перейти практически без всякой энергии активации, после чего дырка, оставленная ею на прежнем месте, захлопывается.

С этой точки зрения энергию активации W для диффузии данной частицы следует трактовать как энергию, необходимую для возникновения в содержащей ее жидкости микрополости некоторых минимальных размеров, куда частица могла бы «влезть».

Отождествляя эту энергию с поверхностной энергией подобной микрополости и приписывая последней линейные размеры порядка ангстрема, получаем $W=4\pi\sigma r^2$, где σ — поверхностное натяжение жидкости, а $r \approx 10^{-8}$ см, т. е. при $\sigma=400$ эрг/см^2 (ртуть) $W=5\cdot10^{-13}$ эрг или около 10 000 кал./моль. Эта цифра по порядку величины близка к экспериментальным значениям (хотя и несколько больше их).

Изложенная точка зрения, подробно развитая нами в § 10 гл. III, не только объясняет наблюдаемое на опыте соотношение между коэффициентами диффузии разных примесей и вязкостью жидкости, но позволяет также понять, по крайней мере в принципе, открытую Бачинским связь между коэффициентом вязкости одной и той же жидкости и ее плотностью или удельным объемом.

Бачинский показал,[8] что в случае очень многих жидкостей зависимость коэффициента вязкости η от температуры и давления может быть сведена к зависимости от одной лишь переменной, а именно от удельного объема V, рассматриваемого как функция температуры и давления, и выражена формулой

$$\eta=\frac{B}{V-b}, \tag{12}$$

где B и b — постоянные, из коих вторая может быть определена как объем, занимаемый самими молекулами жидкости, и отождествлена (по крайней мере приближенно) с постоянной в формуле Ван-дер-Ваальса. Таким образом, разность $V-b$ представляет собой «свободный объем» жидкости и вязкость оказывается обратно пропорциональной этому свободному объему.[9]

Не останавливаясь на различных попытках вывести формулу Бачинского из газокинетических соображений, заметим лишь, что, как показывают новейшие исследования Бриджмена, эта формула не может считаться вполне точной; в случае компенсации теплового расширения путем повышения давления так, чтобы объем V оставался неизменным, вязкость жидкости при повышении температуры уменьшается, хотя и значительно медленнее, чем при постоянном давлении.

---

[8] A. Batchinski, Z. phys. Chem., 84, 643, 1913.

[9] При этом условии для отношения $\frac{V-b}{V}$ получается значение 10^{-3}, если отношение $\frac{U'}{kT}$ равно примерно 7, т. е. если $U'=4000$ кал./моль (при 300°K). Это значение вполне допустимо.

Все же тот факт, что зависимость вязкости от температуры может быть сведена, хотя бы приближенным образом, к температурной зависимости объема при условии $p=\text{const}$, требует объяснения.

Приравнивая друг другу значения вязкости по формуле (12) и по формуле (4) § 2, мы получим уравнение состояния жидкости, т. е. уравнение, определяющее зависимость ее объема от температуры и давления, в виде

$$V-b=Ce^{-\frac{W}{kT}}, \tag{12a}$$

где $C=\frac{B}{A}$ — постоянная. Это уравнение совпадает (при $b=V_0$) с тем, которое мы вывели в § 10 предыдущей главы, исходя из «дырочной» теории строения жидкостей.

Тот факт что, согласно формуле Бачинского, вязкость жидкости обратно пропорциональна ее свободному объему, объясняется, с точки зрения дырочной теории, весьма непосредственным образом. А именно: с точки зрения этой теории коэффициент самодиффузии определяется той же формулой

$$D=\frac{\delta^2}{6\tau_0'}e^{-\frac{U'+\Delta U'}{kT}},$$

которая была выведена нами в гл. I для кристаллов, в предположении, что энергией активации ΔU, характеризующей подвижность дырок, можно пренебречь по сравнению с энергией дыркообразования U.[10]

Пользуясь соотношением Эйнштейна $u=\frac{D}{kT}$ между подвижностью u частиц жидкости и коэффициентом самодиффузии, можно вычислить коэффициент вязкости η совершенно таким же образом, как это было сделано выше; для него получаются прежние выражения (6а), если соотношение между u и η выражать с помощью формулы Стокса, и (9а), если исходить из анализа вязкого течения в духе предыдущего параграфа. В последнем случае представление о перескоке **каждой** частицы жидкости из одного положения в соседнее через время τ необходимо несколько видоизменить, относя его лишь к тем частицам, рядом с которыми находятся дырки. Оба представления оказываются, однако, практически эквивалентными друг другу, поскольку дырки, перемещаясь относительно быстро, оказываются раньше или позже в непосредственной близости к любому атому. Поскольку время τ' пребывания дырки в одном и том же месте меньше τ в отношении $N':N$ (ср. гл. I, § 5), численные значения подвижности частиц, а следовательно, и коэффициентов вязкости, оказываются одинаковыми с точки зрения обоих представлений.[11]

---

[10] См. гл. I, § 5, формула (37).

[11] Из изложенных соображений следует, что вязкое течение может иметь место не только в случае жидкостей (и вообще аморфных тел), но и в случае **кристаллов**. То обстоятельство, что оно в последнем случае экспериментально не наблюда-

Как уже было отмечено в § 10 гл. III, представление об атомных дырках в жидкостях развивалось в последнее время в связи с уравнением состояния и вязкостью (но без всякого отношения к диффузии примесей в жидкости и к формуле Бачинского) Эйрингом с сотрудниками.[12]

Так как в случае простых (одноатомных) тел в кристаллическом состоянии энергия дыркообразования приблизительно равна энергии испарения (см. гл. I, § 1), если при этом не учитывать упругой деформации среды вокруг дырки, то из дырочной теории вязкости жидкостей, в предположении, что дырки имеют атомные размеры, вытекает, что энергия W должна быть приблизительно равна скрытой теплоте испарения или несколько меньше последней. В действительности для большинства жидкостей, в особенности для расплавленных металлов, W значительно меньше скрытой теплоты испарения, приближаясь скорее к скрытой теплоте плавления, как это видно из табл. 7.

Таблица 7

Вещество	W, кал./моль	$U_{испар}$	$U_{плавл}$
Na	960	25000	610
Ag	4870	59500	2630
Hg	600	14000	570
Ar	520	1500	270
N_2	470	1340	170
H_2O	3050	965	1430
CH_3OH	1840	8400	530

Малость W в сравнении с $U_{испар}$ можно, конечно, объяснить малостью дырок по сравнению с размерами атомов. Однако такое объяснение вряд ли может считаться удовлетворительным.

Заметим в заключение, что изложенные нами представления о вязкости относятся лишь к обычным жидкостям, которые по характеру теплового движения частиц могут быть уподоблены (в первом приближении) твердым телам, т. е. наделены (скрытой) упругостью формы. Этому приближению соответствует полное отсутствие текучести, т. е. как бы бесконечно большая вязкость. Второе приближение, основанное на рассмотрении перемещения частиц из одного положения равновесия в соседнее, приводит к относительно малому, но конечному значению текучести.

Существует ряд попыток подойти к вопросу о вязкости жидкостей с противоположного конца, т. е. исходя из представления о полном отсутствии вязкости (в первом приближении) и вводя различные процессы рассеяния энергии и количества движения как причину возникновения конечной вязкости.[13] По отношению к обычным жидкостям, приближающимся по своим свойствам к твердым телам, трактовка вязкости как слабого возмущения представляется мне совершенно недопустимой и не мо-

лось, объясняется маскирующим влиянием пластической деформации, при которой не отдельные атомы, но плоские атомные слои (сетки) перемещаются коллективно как одно целое по отношению друг к другу и которая, в отличие от вязкого течения, может происходить при каких угодно низких температурах.

[12] H. Eyring and J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., 41, 249, 1937.

[13] См., например: L. Brillouin, J. Phys., 7, 153, 1936; Trans. Far. Soc., 33, 54, 1937, а также — М. Ф. Широков. Сборник докладов конференции по вязкости и смазке, т. II. М.—Л., 1944, стр. 35.

гущей привести к сколько-нибудь правильным результатам. Единственной жидкостью, к которой применим подобный подход, является, вероятно, жидкий гелий II с его характерной сверхтекучестью при низких температурах.[14]

В нашей теории вязкость жидкостей непосредственно связана с их «твердостью», т. е. упругостью на сдвиг; согласно соотношению Максвелла, коэффициент вязкости обращается в нуль одновременно с модулем сдвига.[15]

Тот факт, что газообразные тела, совершенно лишенные твердости ($G=0$), имеют конечную вязкость, показывает, что теория Максвелла не может претендовать на универсальность. В том случае, когда силы сцепления между молекулами не играют существенной роли, например, вследствие их чрезвычайной малости (гелий) или разреженности вещества (газы) или, наконец, вследствие очень высокой температуры (аморфное тело в сверхкритическом состоянии), представление о тепловом движении частиц как о малых колебаниях, прерываемых скачкообразным изменением положений равновесия, становится неприменимым. В этом случае молекулы следует трактовать как непроницаемые, абсолютно твердые или, лучше, как более или менее упругие частицы, взаимодействие между которыми сводится к столкновениям их друг с другом — не только парным, как в случае разреженных газов, но и таким, в которых принимают участие одновременно несколько молекул. Вопрос о вязкости жидкостей или газов, находящихся в таких необычных условиях (при сверхкритической температуре и сверхкритических давлениях), мы рассматривать не будем.

Опыты Бриджмена и других показали, что в то время как в случае химически сложных веществ наблюдается очень сильная зависимость вязкости от давления, в случае металлов в расплавленном состоянии коэффициент вязкости сохраняет постоянный порядок величины вплоть до давлений порядка 50 000 атм.

Это различие в поведении двух типов веществ по отношению к давлению может быть сведено к тому факту, что возрастание объема ΔV, соответствующее образованию дырки и определяющее зависимость η от p согласно формуле

$$\eta = \mathrm{const} \cdot e^{\frac{p\Delta V}{kT}}, \tag{13}$$

в случае металлов значительно меньше, нежели в случае веществ со сложными молекулами. Следует заметить, что в этих двух случаях сходное различие наблюдается и в отношении зависимости вязкости от температуры при постоянном давлении. Эта корреляция легко объясняется при-

---

[14] П. Л. Капица, ЖЭТФ, 11, 581, 1941; Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 11, 592, 1941.

[15] Теория Ландау сверхтекучести жидкого гелия II основана на предположении, что потенциальная энергия жидкости является функцией только ее плотности и не зависит от напряжения сдвига. Это означает, что $G=0$ даже при $T=0$.

веденным выше (стр. 240) соотношением между ΔV и энергией активации W, необходимой для образования дырки; эта энергия пропорциональна поверхностному натяжению σ, умноженному на поверхность дырки, т. е. $(\Delta V)^{2/3}$.

Эти соображения имеют существенное отношение к структуре и физическим условиям внутри Земли. Земная кора, состоящая в основном из силикатов и простирающаяся на глубину около 3500 км, характеризуется исключительно сильным возрастанием вязкости с давлением. В соответствии с этим, несмотря на то что она расплавлена (за счет температуры порядка 3000°), ее следует рассматривать скорее как аморфное твердое тело, нежели как жидкость; эта точка зрения непосредственно явствует из того факта, что поперечные сейсмические колебания сравнительно низкой частоты могут распространяться через нее с очень небольшим затуханием. С другой стороны, металлическое ядро Земли, представляющее собой шар с радиусом порядка 3000 км, как известно, непроницаемо для таких волн. Этот результат полностью согласуется с тем фактом, что вязкость расплавленных металлов лишь незначительно изменяется под действием как давления, так и температуры, будучи того же порядка, что и вязкость воды при нормальных условиях (0.01—0.1 пз).[16]

§ 5. Вязко-упругие явления, зависящие от структурных изменений в жидкости

Связь между объемом V и давлением p жидкости обычно описывается линейным соотношением

$$p = -K_1 s, \tag{14}$$

где $s = \frac{\Delta V}{V_0}$ обозначает относительное изменение объема, предполагаемое малым, а K_1 — модуль всестороннего сжатия при постоянной температуре или постоянной энтропии.

Оставляя в стороне это различие, мы рассмотрим здесь осложняющее влияние, оказываемое структурным фактором, т. е. изменением структуры жидкости при изменении ее плотности (или давления).[17]

В простейшем случае одноатомных жидкостей это изменение структуры может выражаться лишь в изменении степени ближнего порядка в расположении частиц в сторону более компактной упаковки их при сжатии и менее компактной при расширении. В случае жидкостей с более сложными частицами необходимо считаться с изменением их взаимной ориентации — в сторону увеличения степени ближнего порядка при сжатии и уменьшения при расширении. В бинарных сплавах должны

[16] Ср.: D. R. Inglis, Phys. Rev., 59, 178, 1941.

[17] Этот вопрос был рассмотрен Л. И. Мандельштамом и М. А. Леонтовичем, которые воспользовались методом, несколько отличающимся от развитого ниже.

иметь место аналогичные изменения степени «альтернационного» порядка, т. е. чередования атомов разного сорта, и т. д. Это изменение степени ближнего порядка η не может следовать мгновенно за изменением плотности (или давления), так как оно связано с изменением в относительном расположении или ориентации частиц, которое требует большей или меньшей энергии активации и поэтому может протекать лишь с ограниченной скоростью.

Так, например, изменение в относительном расположении атомов расплавленного металла (простая жидкость) при одновременном сближении или удалении их равновесных положений, поскольку оно связано с перескоком некоторых из этих атомов из исходных положений равновесия в новые, должно запаздывать на время порядка «длительности оседлой жизни», т. е. на то самое время релаксации τ_1, которое было рассмотрено выше в связи с вопросом о вязкости жидкостей. Время релаксации τ_2, характеризующее скорость изменения ориентации молекул или других параметров жидкости с более сложным строением, может быть значительно больше τ_1.

Не останавливаясь на оценке этих времен релаксации и ограничиваясь для простоты одним лишь структурным фактором η (например, ориентацией частиц жидкости), рассмотрим вопрос о том, с какой скоростью изменяется степень ближнего порядка, связанного с этим фактором η, при изменении плотности жидкости, характеризуемом относительным приращением объема s.

В случае бесконечно медленного изменения s параметр η следует за s таким образом, что в каждый момент времени его значение равно тому термодинамически равновесному $\bar{\eta}(s)$, которое соответствует мгновенному значению s и которое ввиду (предполагаемой) малости s может быть представлено линейной формулой

$$\bar{\eta}(s) = \bar{\eta}_0 - as, \tag{15}$$

где a — некоторый положительный коэффициент (так как степень ближнего порядка при расширении уменьшается).

Заметим далее, что если в какой-либо момент $t=0$ значение η отклоняется от термодинамически равновесного $\bar{\eta}$, то, при неизменности величины s, разность $\eta - \bar{\eta} = \xi$ должна приближаться к нулю со скоростью $-\frac{d\xi}{dt}$, которая в первом приближении должна быть пропорциональна этой разности. Мы приходим, таким образом, к уравнению

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_2}\xi, \tag{16}$$

или $\xi = \mathrm{const} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2}}$. Отсюда видно, что коэффициент пропорциональности в выражении для $-\frac{d\xi}{dt}$ представляет собой не что иное, как обратное зна-

чение времени релаксации для рассматриваемого процесса. В общем случае, если s не остается постоянным, к правой части уравнения (16) необходимо прибавить член, пропорциональный $\frac{ds}{dt}$. Этот член может быть определен из того условия, что в предельном случае $\tau_2 = \infty$ параметр η вовсе не будет следовать за изменением s, но будет сохранять постоянное значение. При таких условиях $\frac{d\xi}{dt}$ сводится к $-\frac{d\bar{\eta}}{dt}$, т. е. к $a\frac{ds}{dt}$, согласно (15). Таким образом, полное уравнение для отклонения η от равновесного значения $\bar{\eta}$ имеет следующий вид:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_2}\xi + a\frac{ds}{dt}. \tag{16a}$$

Мы должны теперь определить, каким образом параметр η влияет на давление p при заданном значении s. Для решения этого вопроса будем исходить из свободной энергии жидкости (на единицу массы) F, рассматривая ее как функцию удельного объема V, параметра η и температуры T (которая, впрочем, не играет роли, поскольку она предполагается постоянной). Термодинамически равновесное значение $\eta = \bar{\eta}$ определяется при этом из условия минимума F, т. е. $\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_V = 0$.

Рассматривая $\eta - \bar{\eta}$ как функцию объема, для определения давления жидкости в условиях термодинамического равновесия мы можем воспользоваться уравнением

$$\bar{p} = -\frac{dF[V, \bar{\eta}(V)]}{dV} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\eta=\bar{\eta}} - \left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}} \frac{d\bar{\eta}}{dV},$$

которое, в силу условия минимума F относительно η, сводится к

$$\bar{p} = -\frac{\partial F(V, \bar{\eta})}{\partial V}.$$

При $\eta \neq \bar{\eta}$ формула

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\eta$$

определяет неравновесное значение давления, соответствующее фиксированному значению η. Полагая $\eta = \bar{\eta} + \xi$, имеем

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_\eta = \left[\frac{\partial}{\partial V} F(V, \bar{\eta} + \xi)\right]_{\bar{\eta}, \xi} = \left[\frac{\partial}{\partial V} F(V, \bar{\eta})\right]_{\bar{\eta}} + \xi\left[\frac{\partial^2}{\partial \eta \partial V} F(V, \eta)\right]_{\eta=\bar{\eta}}.$$

Таким образом,

$$p = \bar{p} - \xi\left[\frac{\partial^2}{\partial \eta \partial V} F(V, \eta)\right]_{\eta=\bar{\eta}}.$$

С другой стороны, имеем тождество

$$\frac{d}{dV}\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}}=\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \eta}\right)_{\eta=\eta}+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}}\frac{d\bar{\eta}}{dV}=0,$$

откуда следует

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}}=-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}}\frac{d\bar{\eta}}{dV}.$$

Подставляя это выражение в предыдущую формулу, получаем

$$p=\bar{p}+\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}}\frac{d\eta}{dV}\xi.$$

Так как точка $\eta=\bar{\eta}$ соответствует минимуму F, вторая производная $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_{\eta=\bar{\eta}}$ имеет положительное значение, которое мы обозначим через $V_0 b$. Замечая далее, что $\frac{d\bar{\eta}}{dV}=-\frac{1}{V_0}a$, согласно (15), и заменяя V через $V_0+V_0 s$ и p через Δp, получаем

$$\Delta p=\Delta\bar{p}-ab\xi \tag{17}$$

или, окончательно, после замены $\Delta\bar{p}$ на $-K_1 s$ согласно формуле (14) (которая относится к термодинамически равновесным состояниям),

$$\Delta p=-K_1 s-ab\xi. \tag{17a}$$

Это уравнение совместно с (16a) и решает задачу о соотношении между Δp и s в общем случае каких угодно быстрых колебаний s. Для нахождения этого соотношения в явной форме остается лишь исключить параметр ξ из (16a) и (17a).

Положим

$$\Delta p=\Delta p_1+\Delta p_2, \tag{18}$$

где

$$\Delta p_1=-K_1 s- \tag{18a}$$

равновесная часть и $\Delta p_2=-\Delta p\xi$ — неравновесная часть Δp. Подставляя значение $\xi=-\frac{\Delta p_2}{ab}$ в (16a), получаем

$$-\frac{1}{ab}\left(\frac{d\Delta p_2}{dt}+\frac{1}{\tau_2}\Delta p_2\right)=a\frac{ds}{dt},$$

т. е.

$$-\frac{ds}{dt}=\frac{1}{K_2}\cdot\frac{d\Delta p_2}{dt}+\frac{1}{\mu_2}\Delta p_2, \tag{18b}$$

где

$$K_2=a^2 b \text{ и } \mu_2=K_2\tau_2. \tag{18c}$$

Уравнение (18b) имеет совершенно такой же вид, как и уравнение (10) теории Максвелла, причем K_2 играет роль модуля сдвига, а μ_2 — коэффициента вязкости. Так как эти величины характеризуют поправки к статическому значению p, обусловленные отклонением от состояния равновесия, мы назовем их соответственно девиационным модулем сжимаемости и девиационным коэффициентом объемной вязкости жидкости.

При постоянном значении Δp_2 жидкость, согласно уравнению (18), должна была бы испытывать непрерывное уменьшение или увеличение объема. Подобный физически абсурдный процесс исключается, однако, тем обстоятельством, что при возрастании s изменяется равновесная часть Δp; при $\Delta p = \text{const}$ это соответствует изменению Δp_2 в обратном направлении.

Соотношение между полным изменением давления Δp и объемной деформацией s, описываемое предыдущими уравнениями, совершенно аналогично соотношению между электрическим напряжением V и количеством электричества q, в случае цепи, изображенной на рис. 32 и состоящей из емкости C_1, соединенной последовательно с контуром, образованным параллельным соединением емкости C_2 и сопротивления R_2.[18] В самом деле, напряжение V слагается в этом случае из двух частей: из разности потенциалов на емкости C_1

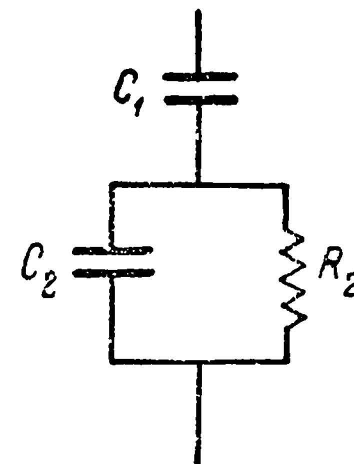


Рис. 32.

$$V_1 = \frac{1}{C_1} q$$

и из величины

$$V_2 = \frac{1}{C_2} q' = R_2 \frac{dq''}{dt},$$

где q' — часть общего количества электричества q, проходящая через емкость C_2, а $\frac{dq''}{dt} = J$ — сила тока, проходящего через сопротивление R_2; сумма $q' + q''$ равна q.

Заметим, что емкости C_1 и C_2 играют роль коэффициентов сжимаемости $\varkappa_1 = \frac{1}{K_1}$ и $\varkappa_2 = \frac{1}{K_2}$, а R_2 — роль коэффициента вязкости μ_2. Соотношение (18c) соответствует известной формуле $\tau_2 = R_2 C_2$ для электрического времени релаксации контура, образованного параллельным или последовательным соединением емкости C_2 и сопротивления R_2.

Мы используем эту электрическую аналогию для иллюстрации двух простейших случаев, а именно случая гармонических колебаний и внезапно приложенного постоянного напряжения (давления).

В первом случае имеем, считая q и V пропорциональными $e^{i\omega t}$: $V_2 = \frac{1}{C_2} q' = R_2 i\omega q''$ и, следовательно, $q' + q'' = q = C_2 V_2 + \frac{V_2}{R_2 i\omega} = C_2\left(1 + \frac{1}{i\omega\tau_2}\right) V_2$, откуда

[18] Эта аналогия рассматривалась Д. Бюргерсом (First Report on Viscosity and Plasticity. Amsterdam, 1935) и Гемантом (Trans. Far. Soc., **21**, 1583, 1931).

$$V=V_1+V_2=q\left[\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_2\left(1+\frac{1}{i\omega\tau_2}\right)}\right].$$

При $\omega=\infty$ эта формула сводится к $q=CV$, где $C=\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}$ — емкость обоих последовательно включенных конденсаторов при отсутствии сопротивления R_2. В противоположном случае $\omega=0$ получаем $q=C_1V_1$, что соответствует устранению как сопротивления R_2, так и связанной с ним емкости C_2.

Возвращаясь к нашей механической задаче, мы видим, что в обоих крайних случаях ($\omega=0$ и $\omega=\infty$) объемная вязкость μ_2 исчезает из уравнений, связывающих Δp с s, причем статическому случаю ($\omega=0$) соответствует модуль сжимаемости $K_0=K_1$, а случаю быстрых колебаний — модуль $K_\infty=K_1+K_2$. Последний, естественно, больше первого (т. е. тело «тверже» по отношению к быстрым колебаниям, чем по отношению к статической деформации). K_∞, очевидно, определяет начальную сжимаемость тела при внезапном возникновении давления и поэтому может быть назван «мгновенным модулем сжимаемости».

Это замечание имеет существенное значение при рассмотрении вопроса об изменении деформации тела во времени под действием внезапно возникшего давления постоянной величины.

Пользуясь электрической аналогией, имеем в этом случае $\frac{dq}{dt}=C_2\frac{dV_2}{dt}+\frac{V_2}{R_2}$, $q=C_1V_1$ при условии $V_1+V_2=V=\text{const}$ для положительных значений времени t и $q=0$ при $t<0$. Заменяя V_2 через $V-V_1=V-\frac{q}{C_1}$, получаем

$$\frac{dq}{dt}=-\frac{C_2}{C_1}\cdot\frac{dq}{dt}-\frac{q}{C_1R_2}+\frac{V}{R_2},$$

т. е.

$$\left(1+\frac{C_2}{C_1}\right)\frac{dq}{dt}+\frac{q}{C_1R_2}=\frac{V}{R_2}.$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$q=C_1V+Ae^{-\frac{t}{\tau_2'}},$$

где $\tau_2'=R_2(C_1+C_2)=\tau_2\left(1+\frac{C_1}{C_2}\right)$, A — неопределенная постоянная. Для нахождения последней мы можем воспользоваться тем соображением, что в момент включения напряжения V заряд q должен определяться

«мгновенной» емкостью $C=\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}$ (соответствующей мгновенному модулю сжимаемости K_1+K_2). Мы имеем, следовательно,

$$C_1V+A=q_0=\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}V,$$

откуда $A=-\frac{C_1^2V}{C_1+C_2}$, и окончательно

$$q=C_1V\left[1-\frac{C_1}{C_1+C_2}e^{-\frac{t}{\tau_2'}}\right],$$

или

$$q=q_0+q',$$

где $q_0=\frac{C_1C_2}{C_1+C_2}V$ — начальный заряд системы в момент включения напряжения, а $q'=\frac{C_1^2}{C_1+C_2}V\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_2'}}\right)$ — дополнительный, или «релаксационный», заряд, приобретаемый системой с течением времени. При $t=\infty$ полный заряд q сводится к статическому выражению C_1V. Следует отметить, что соответствующее «эффективное» время релаксации τ_2 отличается множителем $1+\frac{C_1}{C_2}$ от собственного времени релаксации $\tau_2=R_2C_2$.

Аналогичным образом, сжатие тела, обусловленное внезапно приложенным давлением постоянной величины Δp, слагается из мгновенного сжатия $s_0=-\frac{\Delta p}{K_1+K_2}$ и дополнительного, или релаксационного,

$$s'=-\frac{\Delta p}{K_1\left(1+\frac{K_1}{K_2}\right)}\left(1-e^{-\frac{t}{\tau_2'}}\right)$$

с «релаксационным» модулем сжимаемости

$$K'=K_1\left(1+\frac{K_1}{K_2}\right)$$

и эффективным временем релаксации

$$\tau_2'=\tau_2\left(1+\frac{K_1}{K_2}\right)=\mu_2\left(\frac{1}{K_1}+\frac{1}{K_2}\right).$$

Зависимость деформации s от времени изображена графически на рис. 33 для того случая, когда постоянное давление, внезапно приложенное в момент $t=0$, вновь снимается в момент $t=t_1\gg\tau_2'$. При этом s мгновенно уменьшается на величину s_0, после чего «остаточная деформация» постепено спадает до нуля по формуле

$$s'=s_0'e^{-\frac{t}{\tau_2'}}.$$

Эти результаты могут быть проверены на опыте лишь в тех случаях, когда время релаксации τ_2 или τ_2' достаточно велико — порядка секунды или более. Это условие выполняется в случае аморфных тел вблизи так называемой «температуры размягчения», при которой и ниже которой они приобретают очень большую вязкость (порядка 10^{13} пз). Обычно предполагалось, в соответствии с точкой зрения, высказанной Тамманом, что это возрастание вязкости, имеющее место при определенной температуре T_g, сопровождается резким изменением всех других свойств тела: его сжимаемости, коэффициента теплового расширения, электропроводности и т. д. Исследования, произведенные в последние годы, в частности П. П. Кобеко с сотрудниками (А. П. Александровым, Е. В. Кувшинским, Н. И. Шишкиным, Г. И. Гуревичем и др.[19]), показали, однако, что никакого скачка в свойствах тела при переходе через температуру T_g не происходит и что наблюдаемые при обычной постановке опыта результаты объясняются чрезвычайно быстрым возрастанием времени релаксации от трудноуловимых значений порядка малой доли секунды до очень больших значений порядка минут, часов и даже многих суток. Таким образом, строго говоря, «температура размягчения» не имеет объективного смысла и может быть определена как температура, при которой время релаксации, характеризующее приближение структуры тела к равновесной, равно по порядку величины 1 сек. На несколько градусов выше этой температуры τ_2 практически равно нулю (по сравнению с теми промежутками времени, которые требуются для производства обычных измерений), на несколько же градусов ниже нее оно обращается практически в бесконечность. Таким образом, производя измерения модуля сжимаемости тела статическим методом или же методом упругих колебаний обычной звуковой частоты, немного выше температуры размягчения мы получаем с т а т и ч е с к и й модуль K_1 (так как не успеваем проследить за развитием релаксационной, или остаточной, деформации), а немного ниже ее — мгновенный модуль K_1+K_2 (так как остаточная деформация не наблюдается ввиду крайней медленности процесса ее развития). Более тщательные опыты, поставленные в достаточно узком интервале температур, содержащем «точку размягчения», показывают, что в обоих случаях деформация тела слагается из мгновенной и релаксационной, в соответствии с изложенной выше теорией.

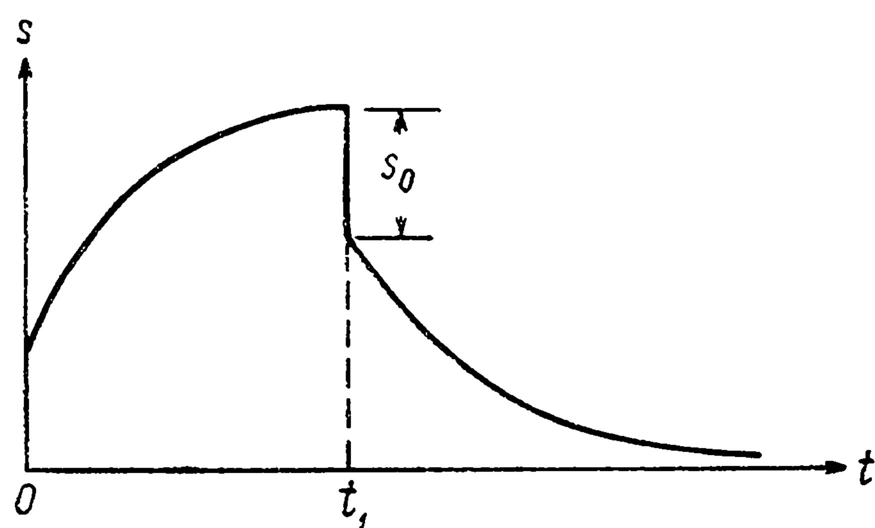


Рис. 33.

---

[19] П. П. К о б е к о и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 3, 329, 1937; Acta Physicochimica URSS, 6, 225, 1937.

Аналогичные результаты получаются при измерении коэффициента теплового расширения («статическое» значение которого при $T > T_g$ больше «мгновенного» при $T < T_g$, так как этот коэффициент обратно пропорционален модулю сжимаемости), а также при измерении электропроводности в случае борных или силикатных стекол, содержащих окислы щелочных металлов (см. гл. VIII, § 3).

Следует отметить, что термины «равновесная структура» и «равновесные свойства» имеют несколько неопределенный смысл в применении к аморфным твердым телам, которые могут трактоваться как жидкости в переохлажденном состоянии. Структура таких тел, по определению, существенно отличается от кристаллической, которая соответствует термодинамически равновесном усостоянию. Однако, поскольку скорость кристаллизации остается пренебрежимо малой, можно говорить об аморфной структуре, характеризующейся наличием только ближнего порядка, как об относительно равновесной. Такой структуре соответствует относительный минимум свободной энергии. При этом для перехода в состояние, соответствующее абсолютному минимуму, требуется преодоление очень высокого барьера свободной энергии.

Структурная сжимаемость аморфных тел представляет собой свойство, неразрывно связанное с их объемной вязкостью. Было бы рационально поэтому объединить их понятием объемной «вязко-упругости».

Аналогичная «вязко-упругость» того же структурного происхождения обнаруживается при исследовании деформации аморфных тел на сдвиг в случае, если их обычная вязкость столь велика, что они оказываются практически неспособными к необратимому вязкому течению, характерному для обычных жидкостей. Исследования П. П. Кобеко с сотр. показали, что полная величина деформации сдвига s, обусловленной внезапным приложением постоянного скалывающего напряжения P, складывается в этом случае из «мгновенной» чисто упругой деформации $s_0 = \frac{1}{G_\infty} P$ и из «вязко-упругой» деформации, возрастающей со временем по релаксационному закону вида

$$s' = \frac{1}{G'} P \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2'}}\right),$$

т. е. тому же самому закону, что и рассмотренная выше структурная часть объемной деформации. При снятии напряжения P чисто упругая деформация исчезает мгновенно, а вязко-упругая — постепенно, по закону $s' = \mathrm{const} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_2'}}$. Этот обратимый характер рассматриваемого упруго-вязкого течения отличает его от обычного необратимого течения, наблюдаемого у большинства жидкостей в нормальном и в переохлажденном состояниях. Так как время релаксации τ_2' чрезвычайно быстро возрастает при понижении температуры, так же как и в случае объемной деформации, на несколько градусов выше температуры T_g, для которой время релак-

сации имеет порядок 1 сек., оно обращается практически в нуль (малые доли секунды), а на несколько градусов ниже ее — в бесконечность (т. е. в минуты, часы и сутки). Поэтому в обоих случаях вязкости не замечается; рассматриваемое тело ведет себя, как обычное твердое тело, обладающее ниже T_g модулем сдвига $G_\infty = G_1 + G_2$, а выше — модулем сдвига $G_0 = G_1$. При этом релаксационный модуль равен $G' = G_1\left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right)$, а время релаксации $\tau_2' = \tau_2\left(1 + \frac{G_2}{G_1}\right) = \mu_2\left(\frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2}\right)$, где μ — коэффициент структурной вязкости (равной $G_2\tau_2$)

«Обратимая текучесть» аморфных тел может быть установлена статическими методами лишь в непосредственной близости к температуре T_g. Существование ее значительно выше T_g может быть установлено с помощью достаточно быстрых механических колебаний, а ниже T_g — лишь многочасовой или даже многолетней выдержкой.

Пользуясь методом механических колебаний, М. О. Корнфельд [20] показал, что для резины при комнатной температуре время релаксации τ_2' равно 10^{-7} сек. При температуре —60°С оно становится уже весьма значительным, порядка минут. Особенность резины (по сравнению с другими аморфными телами) заключается в том, что структурный, или релаксационный, модуль сдвига G' весьма мал по сравнению с мгновенным $G_1 + G_2$, т. е., другими словами, статический модуль G_1 очень мал по сравнению с «девиационным» G_2. В то время как мгновенный модуль имеет тот же порядок величины, что и у обычных твердых тел ($\approx 10^6$ кг/см^2), статический модуль G_1 при малых деформациях оказывается равным всего лишь 10—20 кг/см^2, т. е. в 100 тыс. раз меньше $G_1 + G_2$ или G_2. Этой малостью G_1 и объясняются формальным образом громадные упругие деформации обратимого характера, которые может испытывать резина при не слишком низких температурах (когда τ_2' имеет порядок 1 сек. и меньше). При значительном охлаждении эта своеобразная эластичность резины совершенно исчезает, точнее, становится ненаблюдаемой вследствие практически бесконечно большого значения τ_2'.

К вопросу о причинах малости структурного модуля сдвига резины и подобных ей «резинообразных» аморфных тел мы вернемся в § 7 гл. VIII. Отметим здесь, что, помимо этой исключительной малости G_1, резина ничем не отличается от обычных «стеклообразных» аморфных тел, у которых оба модуля (G_1 и G_2) имеют одинаковый порядок величины.

Количественная формулировка изложенных результатов, относящихся к сдвиговой вязко-упругости, может быть сведена к тем же уравнениям, что и в случае объемной вязко-упругости. Для этого необходимо рассматривать свободную энергию тела F как функцию параметра s, определяющего величину сдвиговой деформации, и некоторого структурного параметра η, характеризующего, например, степень ориентации молекул,

[20] М. О. Корнфельд, Докл. АН СССР, 38, 312, 1943.

равновесное значение которого $\bar{\eta}(s)$ определяется из условия $F=\min$. Таким путем мы приходим к тем же уравнениям (18) и (18а), что и в случае объемной деформации, причем девиационный модуль сдвига G_2 оказывается существенно положительной величиной, равной ba^2 (где $b>0$).

Изложенная теория не учитывает того обстоятельства, что наряду с обратимой текучестью, обусловленной рассмотренным структурным механизмом и имеющей ограниченный характер, все аморфные тела, как бы они ни были «тверды», обладают обычной необратимой текучестью, которая может не замечаться лишь вследствие медленности соответствующих процессов при больших значениях обычного коэффициента вязкости $\mu_1=\eta$.

Возвращаясь к электрической аналогии, мы можем учесть обычную вязкость путем присоединения к контуру C_1R_1 (параллельно соединенные емкость и сопротивление), иллюстрирующему связь сдвиговой упругости с необратимой текучестью согласно теории Максвелла, последовательно с емкостью C_1 контура C_2R_2 того же типа так, чтобы при $\mu_1=\infty$ эта обобщенная схема сводилась к ранее рассмотренной (рис. 32). Мы получаем при этом электрическую цепь, изображенную на рис. 34. Связь между количеством электричества Q, прошедшим через такую цепь, и приложенным к ней напряжением V определяется формулами

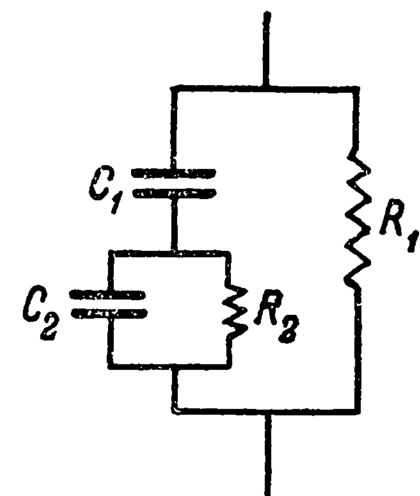


Рис. 34.

$$Q=q_0+q,\quad V=R_1q_0, \tag{19}$$

где q_0 — сила тока, проходящего через сопротивление R_1, а q связано с V прежними уравнениями

$$q=C_1V_1,\quad \dot{q}=C_2\dot{V}_2+\frac{V_2}{R_2},\quad V_1+V_2=V, \tag{19a}$$

соответствующими схеме рис. 32:

$$\left(1+\frac{C_2}{C_1}\right)\ddot{Q}+\frac{\dot{Q}}{R_2C_1}=C_2\ddot{V}+\left[\frac{1}{R_1}\left(1+\frac{C_2}{C_1}\right)+\frac{1}{R_2}\right]\dot{V}+\frac{V}{C_1R_1R_2}. \tag{19b}$$

Последнее уравнение определяет движение упруго-вязкого тела при наличии необратимой и обратимой текучести, если подразумевать в нем под Q деформацию сдвига, а под V — приложенное касательное напряжение, понимая под $\frac{1}{C_1}$ и $\frac{1}{C_2}$ модули сдвига, а под R_1 и R_2 — коэффициенты вязкости. В частности, например, в случае постоянного напряжения ($V=\text{const}$) уравнение (19b) сводится к

$$\dot{Q}=\frac{V}{R_1}$$

и определяет обычное необратимое течение.

В последнее время П. А. Ребиндером с сотр. были получены и исследованы (пока еще весьма неполным образом) различные структурированные студнеобразные жидкости (нафтены с различными примесями), которые при относительно большой текучести обычного (необратимого) типа обнаруживают своеобразную эластичность того же типа, что и резина, хотя и выраженную значительно более слабо. Эти «высокоэластичные» жидкости могут быть, по-видимому, охарактеризованы, так же как и резина, малостью статического модуля G_1 (или релаксационного G') в связи со сравнительно малой величиной коэффициента обычной вязкости μ_1.

Это соотношение между G_1 и μ_1 вполне соответствует формуле $\frac{\mu_1}{C_1} = \tau_1$ максвелловской теории в предположении, что определяемое ею время релаксации сохраняет тот же смысл, что и при отсутствии осложняющих структурных эффектов.[21] В действительности, однако, эти осложнения приводят к тому, что эффективное время релаксации, связанное с тем или иным процессом, оказывается зависящим от характера процесса, подобно тому как это имеет место в рассмотренном выше частном случае $\mu_1 = \infty$ [время релаксации напряжения при постоянной деформации $\tau_r = \frac{\mu_r}{G_2}$ и время релаксации деформации при внезапно приложенном постоянном напряжении $\tau'_r = \mu_r\left(\frac{1}{G_2} + \frac{1}{G_1}\right)$ для обратимого течения, вызываемого внезапно приложенной силой]. В общем случае понятие времени релаксации утрачивает определенный смысл и может быть сохранено лишь при приближенном рассмотрении соответствующих процессов.

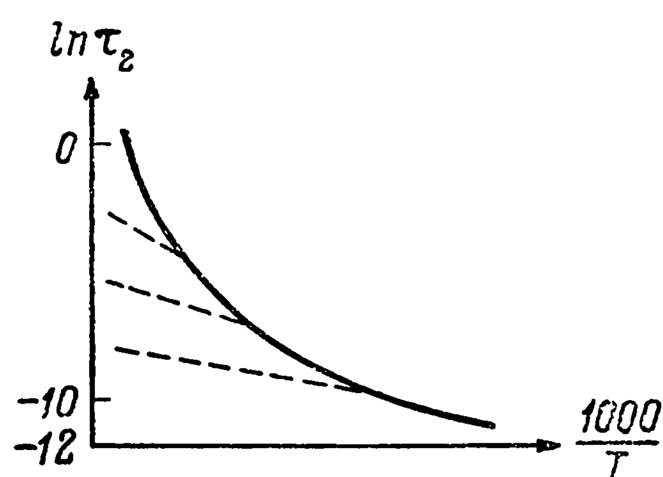


Рис. 35.

Этот вопрос до сих пор еще не подвергался систематическому экспериментальному исследованию. Опыты Кобеко с сотр. всегда относились к практически твердым аморфным телам ($\mu_1 \approx \infty$) с резко выраженным релаксационным характером обратимой деформации и, следовательно, вполне определенным значением времени релаксации τ_2.[22] Зависимость этого времени от температуры описывается обычной формулой

$$\tau_2 = \text{const} \cdot e^{-\frac{U}{kT}}$$

лишь в случае сравнительно высоких температур, значительно более высоких, чем «температура размягчения» T_g (при которой, как уже отме-

[21] Следует, однако, иметь в виду, что в случае резины коэффициент μ_1 весьма велик, несмотря на малость модуля G_1.

[22] Различие между временами τ_2 и τ'_2 также до сих пор не проверялось экспериментально.

чалось выше, τ_2 имеет порядок 1 сек.). Возрастание τ_2 при дальнейшем охлаждении приобретает гораздо более стремительный характер и может быть представлено предыдущей формулой, если считать энергию активации U функцией температуры вида $U_0 e^{\frac{W}{kT}}$, где U_0 и W — постоянные (формула Уотертона). На рис. 35 изображена зависимость $\ln \tau_2$ от температуры, вернее, от $\frac{1}{T}$, найденная Н. И. Шишкиным для глицерина.[23] Предельное значение τ, получающееся путем экстраполяции этой зависимости в сторону $T \to \infty$, т. е. $\frac{1}{T}=0$, равно $3 \cdot 10^{-12}$ сек., т. е. имеет тот же порядок величины, что и период собственных колебаний молекулы τ_0, согласно формуле $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$ теории, изложенной в начале этой главы, при $U = U_0 = \text{const}$.

Возрастание U при понижении температуры объясняется обусловленным этим понижением изменением структуры.

Характеризуя последнюю параметром η (имеющим смысл степени упорядочения), мы должны, очевидно, рассматривать энергию активации U как функцию η, а следовательно, как функцию T, определяемую температурной зависимостью термодинамически-равновесного значения $\bar{\eta} = \bar{\eta}\,(T)$.

Заметим, что при таких условиях время релаксации сохраняет свой смысл в области низких температур лишь для предельно малых отклонений от равновесия. Если, однако, быстро охладить аморфное тело, после того как оно поддерживалось при заданной температуре T_0 в течение времени t, достаточно большого для того, чтобы была достигнута равновесная структура, соответствующая этой температуре (t должно быть больше, нежели соответствующее значение времени релаксации τ_2), это тело может сохранять свою исходную структуру практически сколь угодно долго, если новое значение τ_2^0 достаточно велико. При таких условиях энергия активации U также сохранит свое исходное значение U_0, и зависимость различных свойств тела (таких, как вязкость или электропроводность) в области более низких температур должна снова удовлетворять обычной зависимости времени релаксации от температуры $\tau_{\eta-\eta_0} = \tau_0 e^{\frac{U_0}{kT}}$. Это заключение подтверждается на опыте, как показывают пунктирные линии на рис. 35, изображающие температурную зависимость «кажущегося» времени релаксации, соответствующего постоянной структуре (определяемой значением η в точке пересечения с кривой, изображающей температурную зависимость «равновесного» времени релаксации).

---

[23] Н. И. Шишкин. Канд. дисс. Казань, 1942. Следует отметить, что Шишкин измерял не механические, а электрические свойства глицерина, а именно его электропроводность как функцию температуры. См. об этом подробнее гл. VIII, § 3.

§ 6. Термическая теория вязко-упругости газов и жидкостей (Кнезер)

Изложенная выше теория с формальной точки зрения совершенно тождественна теории аномальной объемной вязкости газов, предложенной в 1919 г. Эйнштейном [24] и обоснованной в несколько иных физических предположениях Кнезером,[25] который пытался недавно распространить ее на жидкие тела.

Эйнштейн исходил из рассмотрения колебаний плотности двухатомного газа, находящегося при столь высокой температуре, что часть образующих его молекул диссоциирована на отдельные атомы. В случае звуковых колебаний, для которых условие адиабатичности можно считать выполненным, степень диссоциации, являющаяся в условиях термодинамического равновесия определенной функцией температуры, не успевает следовать за колебаниями последней. Это обстоятельство, при учете зависимости давления от температуры и от числа молекул и атомов в единице объема, приводит к уравнению вида (17а), причем параметр ξ определяет отклонение степени диссоциации от термодинамически равновесного значения.

Для двухатомного газа, находящегося при не очень высокой температуре T, диссоциацией и связанной с ней объемной вязкостью можно пренебречь. Как показал, однако, Кнезер, аналогичную роль может играть при этом неравновесное распределение энергии между «внешними» и «внутренними» степенями свободы. При этом внешним степеням свободы соответствует поступательное и вращательное движение (поскольку равновесие между ними не нарушается при самых быстрых колебаниях, способных распространяться в газообразных телах), а внутренним — колебательное движение атомов по отношению друг к другу. В условиях термодинамического равновесия изменение удельной энергии E на величину dE, связанное с повышением температуры газа на dT, может быть представлено в виде суммы $dE_e = c_e dT$ и $dE_i = c_i dT$, где c_e — часть удельной теплоемкости газа, относящаяся к внешним степеням свободы, а c_i — к внутренним ($c_e + c_i = c$ — полному значению удельной теплоемкости).

Так как обмен энергии между внутренними и внешними степенями свободы требует некоторого времени, в случае очень быстрых колебаний плотности равновесное распределение dE между dE_e и dE_i нарушается. Это нарушение может быть представлено как результат нарушения равенства между «внешней» температурой газа T_e, определяемой средней кинетической энергией, приходящейся на степень свободы поступательного движения ($0.5\ kT_e$), и «внутренней» температурой T_i, характеризующей энергию внутримолекулярных колебаний. Разность $T_e - T_i$ в теории Кнезера играет роль параметра ξ.

---

[24] A. Einstein, Berl. Bericht., 380, 1920.
[25] H. O. Kneser und V. O. Knudsen, Ann. Phys., **21**, 682, 1934.

В применении к произвольному телу (газообразному, жидкому или твердому) эта теория может быть изложена следующим образом.

Обозначим среднюю (нормальную) температуру тела через T_0 $(=T_{e0}= =T_{i0})$, а разности $T_e - T_0$ и $T_i - T_0$ соответственно через ΔT_e и ΔT_i. Зависимость давления от объема при учете сопутствующего изменения температуры выражается в этом случае формулой

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta T,$$

причем соотношение между ΔV и ΔT определяется из условия адиабатичности

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T = 0,$$

где $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ — удельная энтропия тела (или рассматриваемой его части). Замечая, что $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ [согласно общей формуле $dF = -SdT - pdV$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{c}{T}$, где $c = c_V$ — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме], мы можем переписать предыдущее соотношение в виде

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Delta V + \frac{c}{T} \Delta T = 0,$$

откуда следует

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S = -\frac{T}{c}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

и, следовательно,

$$\Delta p = \left[\frac{\partial p}{\partial V} - \frac{T}{c}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\right] \Delta V.$$

С другой стороны, рассматривая V как функцию p и T, имеем из условия $dV = 0$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_p dT = 0,$$

т. е.

$$-\frac{1}{K_0} dp + \alpha dT = 0,$$

или

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = K_0 \alpha, \tag{20}$$

где α — коэффициент теплового расширения, а K_0 — изотермический модуль сжимаемости, равный $V_0\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$. Таким образом,

$$\Delta p = -K_1 s,$$

где

$$K_1 = K_0\left(1 + \frac{V_0 K_0 \alpha^2 T}{c}\right) - \tag{20a}$$

адиабатический модуль сжимаемости. Для идеального газа $\alpha = \frac{1}{V_0}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = \frac{R}{V_0 p} = \frac{1}{T}$ и $K_0 = p$, так что $\frac{V_0 K_0 \alpha^2 T}{c} = \frac{R}{c}$ и $K_1 = K_0 \frac{c+R}{c}$, где $c + R$ — теплоемкость газа при постоянном давлении. Этот результат легко обобщается на случай конденсированных тел. В самом деле, теплоемкость при постоянном давлении равна

$$c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

так что

$$c_p - c_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = V_0 K_0 \alpha^2 T,$$

откуда

$$K_1 = K_0 \frac{c_p}{c_V} \quad (c_V = c). \tag{20b}$$

Переходя от термодинамически равновесных состояний к неравновесным, мы должны ввести вместо одной температуры T две температуры, T_e и T_i; при этом давление (при заданном объеме) должно представляться такой же функцией от T_e, как ранее от T, так что исходное уравнение для Δp заменяется следующим:

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_e}\Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T_e}\right)_V \Delta T_e,$$

или, согласно (20),

$$\Delta p = -K_0 s + K_0 \alpha \Delta T_e. \tag{21}$$

Что касается условия адиабатичности, то в нем произведение $c\Delta T$ следует заменить суммой $c_e \Delta T_e + c_i \Delta T_i$. Таким образом, оно принимает вид

$$c_e \Delta T_e + c_i \Delta T_i + V K_0 \alpha T_0 s = 0$$

или, если ввести параметр $\xi = \Delta T_i - \Delta T_e$,

$$c\Delta T_e + c_i \xi + V_0 K_0 \alpha T_0 s = 0. \tag{21a}$$

Зависимость этого параметра от времени определяется уравнением

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_2}\xi + f,$$

где τ_2 — время релаксации для процесса восстановления равновесного распределения энергии между внутренними и внешними степенями свободы, а добавочный член f должен быть отождествлен с предельным значением $\frac{d\xi}{dt}$ при $\tau_2 = \infty$. Так как в этом случае $\Delta T_i = 0$, т. е. $\xi = -\Delta T_e$,

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{d}{dt}\Delta T_e = \frac{V_0 K_0 \alpha T_0}{c_e} \cdot \frac{ds}{dt}.$$

Таким образом,

$$\frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{\tau_2}\xi + \frac{V_0 K_0 \alpha T_0}{c_e}\frac{ds}{dt}. \tag{22}$$

С другой стороны, подставляя в (21) значение ΔT_e из (21а), имеем

$$\Delta p = -K_0\left(1 + \frac{V_0 K_0 \alpha^2 T_0}{c}\right)s - \frac{K_0 \alpha c_i}{c}\xi,$$

или

$$\Delta p = -K_1 s - \frac{K_0 \alpha c_i}{c}\xi, \tag{22а}$$

где, согласно (20а), K_1 представляет собой адиабатический модуль упругости.

Уравнения (22) и (22а) тождественны с уравнениями (16а) и (17а), если в последних положить

$$a = \frac{V_0 K_0 \alpha T_0}{c_e} \quad \text{и} \quad ab = \frac{K_0 \alpha c_i}{c}.$$

Таким образом, рассматриваемому механизму соответствуют следующие значения добавочного модуля объемной упругости и коэффициента вязкости:

$$K_2 = V_0 K_0^2 \alpha^2 T_0 \frac{c_i}{c c_e} \quad \text{и} \quad \mu_2 = K_2 \tau_2.$$

Вопрос о том, какой из двух рассмотренных нами механизмов имеет более существенное значение, может быть решен лишь путем сопоставления соответствующих им значений «структурного» модуля упругости K_2 или структурной вязкости μ_2.

Что касается K_2, то в случае кнезеровского теплового механизма имеем, согласно формуле (20а),

$$K_2 = (K_1 - K_0)\frac{c_i}{c_e},$$

где K_0 — изотермический, а K_1 — адиабатический модуль сжимаемости, или

$$K_2 = K_0 \frac{c_p - c_v}{c_v} \cdot \frac{c_i}{c_e}.$$

§ 7. Обобщение уравнений теории упругости аморфных тел с учетом эффектов вязкости

В классической гидродинамике, выражаемой уравнениями Навье — Стокса, не учитывалась максвелловская релаксационная упругость на сдвиг, так же как и объемная вязкость, хотя последняя в принципе была введена еще Стоксом. С другой стороны, в классической теории упругости аморфных твердых тел не учитываются ни сдвиговая, ни объемная вязкость.

Установив тот факт, что между жидкостями и твердыми аморфными телами существует лишь количественное различие, характеризуемое величиной времен релаксации, мы должны поставить вопрос о разыскании обобщенных уравнений движения реальных «твердо-жидких» тел, учитывающих как упругие, так и вязкие свойства последних.

Необходимость ревизии классической гидродинамики и теории упругости в духе их объединения в единую более общую теорию непосредственно явствует из н е п р е р ы в н о с т и процесса перехода из жидкого состояния в твердое в тех случаях, когда этот процесс не связан с кристаллизацией. Отсюда следует, например, вопреки общераспространенному представлению, что не только в твердых телах, но и в жидкостях наряду с продольными могут распространяться также и поперечные колебания. То обстоятельство, что для большинства жидкостей распространение поперечных колебаний не опыте не наблюдается, объясняется тем, что время релаксации этих маловязких жидкостей τ_1 мало в сравнении с периодом таких колебаний. При таких условиях последние должны испытывать чрезвычайно сильное затухание.

Для количественного решения вопроса о затухании поперечных и продольных колебаний в «твердо-жидких» аморфных телах мы будем исходить из уравнений обычной теории упругости, которые, однако, предварительно обобщим таким образом, чтобы учесть различные эффекты вязкости, о которых говорилось выше.

Уравнения движения непрерывной материальной среды в случае малых смещений ее частиц могут быть записаны в следующей общей форме:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \sum_{n=1}^{3} \frac{\partial f_{in}}{\partial x_n} \quad (i = 1,\ 2,\ 3), \tag{23}$$

где ρ — плотность среды, $u_i(x_1,\ x_2,\ x_3,\ t)$ — слагающие (макроскопические) смещения ее частиц из исходных положений, определяемых координатами x_1, x_2, x_3, а f_{in} — слагающие тензора напряжений.

В случае идеализированных твердых тел (лишенных текучести и вязкости) эти слагающие связаны со слагающими тензора деформации

$$s_{in}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_n}+\frac{\partial u_n}{\partial x_i}\right)$$

линейным соотношением вида

$$f_{in}=\delta_{in}Ls+2Ms_{in}, \tag{24}$$

где $s=s_{11}+s_{22}+s_{33}=\operatorname{div}\mathbf{u}$ — относительное изменение объема $\left(\frac{dV}{V_0}\right)$, $\delta_{in}=1$ при $i=n$ и $\delta_{in}=0$ при $i\neq n$, а L и M — два коэффициента, характеризующих упругие свойства тела (так называемые «коэффициенты Ламе», обозначаемые обычно буквами λ и μ; M представляет собой не что иное, как обычный модуль сдвига G).

При подстановке выражений (24) в уравнения (23) последние принимают следующий вид:

$$\rho\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2}=L\frac{\partial s}{\partial x_i}+M\sum_{n=1}^{3}\left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial x_n^2}+\frac{\partial^2 u_n}{\partial x_i\partial x_n}\right)=(L+M)\frac{\partial s}{\partial x_i}+M\nabla^2 u_i,$$

или в векторной форме —

$$\rho\frac{\partial^2\mathbf{u}}{\partial t^2}=(L+M)\nabla s+M\nabla^2\mathbf{u}. \tag{25}$$

Составляя дивергенцию от обеих частей этого уравнения и вспоминая, что $\operatorname{div}\mathbf{u}=s$, получаем уравнение

$$\rho\frac{\partial^2 s}{\partial t^2}=K\nabla^2 s, \tag{25a}$$

описывающее распространение волн сжатия и разрежения со скоростью

$$v_l=\sqrt{\frac{K}{\rho}},$$

где $K=L+2M$ — соответствующий модуль упругости.

В случае сдвиговых колебаний, при которых плотность тела не меняется, $s=0$, и уравнение (25) сводится к уравнению

$$\frac{\partial^2\mathbf{u}}{\partial t^2}=M\nabla^2\mathbf{u}, \tag{25b}$$

описывающему распространение поперечных колебаний со скоростью

$$v_t=\sqrt{\frac{M}{\rho}}.$$

Рассмотрим теперь, каким образом следует обобщить эти уравнения для того, чтобы учесть наличие текучести, а также релаксационные эффекты, описанные в § 5.[26] При этом мы должны учесть, во-первых, объемную вязкость μ и связанные с ней два модуля сжимаемости K_1 и K_2, согласно схеме рис. 32, во-вторых, упругость на сдвиг, соответствующую максвелловской теории, или, в общем случае, две сдвиговые упругости G_1 и G_2 и связанные с ними вязкости μ и μ_r, согласно схеме рис. 34, объединяющей обратимую и необратимую текучести.

Для решения этой задачи прежде всего разложим тензор деформации s_{in} на чисто объемную часть

$$\sigma_{in}=\frac{1}{3}\delta_{in}s \tag{26}$$

и на чисто сдвиговую часть

$$\tau_{in}=s_{in}-\frac{1}{3}\delta_{in}s, \tag{26a}$$

которая удовлетворяет условию неизменности объема $\sum\tau_{ii}=0$.

Аналогичным образом разложим тензор напряжений f_{in} на часть

$$\varphi_{in}=\frac{1}{3}\delta_{in}f=-\delta_{in}p, \tag{27}$$

где $p=-\frac{1}{3}(f_{11}+f_{22}+f_{33})$ — некоторое давление (слагающееся из статического и вязкого), и часть

$$\psi_{in}=f_{in}-\frac{1}{3}\delta_{in}f, \tag{27a}$$

описывающую напряжения скалывающего типа (при равенстве нормальных напряжений в среднем нулю, согласно формуле $\sum\psi_{ii}=0$).[27]

Соотношения (24), лежащие в основе обычной теории упругости, можно записать в виде двух независимых инвариантных уравнений:

$$-p=Ls \quad \text{и} \quad \psi_{in}=2M\tau_{in}$$

для объемной и для сдвиговой частей деформации в отдельности.

Первое из этих уравнений должно быть заменено соотношениями (18), (18a) и (18b) § 5, которые могут быть записаны в следующей более компактной форме.

Введем оператор

$$A_2=\left(1+\tau_2\frac{d}{dt}\right) \tag{28}$$

---

[26] Ср.: Я. И. Френкель и Ю. Н. Образцов, ЖЭТФ, 9, 1081, 1939.

[27] Ср.: Я. И. Френкель и Ю. Н. Образцов, loc. cit. Заметим, что полное отделение тангенциальных напряжений от нормальных невозможно; в надлежащей системе координат тензор f_{in} всегда может быть сведен к одним лишь нормальным напряжениям.

и обозначим через A_2^{-1} обратный оператор, определяемый условием $A_2A_2^{-1}=A_2^{-1}A_2\equiv 1$. С помощью этих операторов уравнение (18b) может быть переписано следующим образом:

$$-\frac{ds}{dt}=\frac{1}{\mu_2}A_2\Delta p_2, \quad \text{или} \quad -\Delta p_2=\mu_2 A_2^{-1}\frac{ds}{dt}.$$

Складывая его с (18a), получаем

$$-\Delta p=K_1 s+\mu_2 A_2^{-1}\frac{d}{dt}s=\left(K_1+K_2A_2^{-1}\tau_2\frac{d}{dt}\right)s,$$

или, так как $\tau_2\frac{d}{dt}=A_2-1$,

$$-\Delta p=[K_1+K_2(1-A_2^{-1})]\,s. \tag{28a}$$

Это уравнение имеет такой же вид, как и уравнение $-\Delta p=Ls$ обычной теории упругости, если множитель L заменить оператором

$$L=K_1+K_2(1-A_2^{-1}). \tag{28b}$$

Переходя к обобщению соотношений $\psi_{in}=2M\tau_{in}$, мы примем во внимание сначала лишь обычную (необратимую) текучесть, характеризуемую вязкостью η и модулем сдвига G $(=G_1)$. При этом мы должны разложить тензор τ_{in} на упругую часть τ'_{in} и вязкую τ''_{in}, связав их с тензором ψ_{in} соотношениями

$$\psi_{in}=2G\tau'_{in}=2\eta\dot{\tau}''_{in}.$$

Получаем таким образом

$$\dot{\tau}_{in}=\dot{\tau}'_{in}+\dot{\tau}''_{in}=\frac{1}{2G}\cdot\frac{d}{dt}\psi_{in}+\frac{1}{2\eta}\psi_{in}=\frac{1}{2\eta}\left(1+\tau\frac{d}{dt}\right)\psi_{in},$$

где $\tau=\frac{\eta}{G}$ — обычное время релаксации, т. е.

$$\dot{\tau}_{in}=\frac{1}{2\eta}A\psi_{in}$$

(A — оператор, отличающийся от A_2 заменой τ_2 на τ), или

$$\psi_{in}=2\eta A^{-1}\frac{d}{dt}\tau_{in}=2GA^{-1}\tau\frac{d}{dt}\tau_{in},$$

т. е.

$$\psi_{in}=2G(1-A^{-1})\,\tau_{in}. \tag{29}$$

Это уравнение получается из исходного $\psi_{in}=2M\tau_{in}$ заменой множителя M оператором

$$M=G(1-A^{-1}). \tag{29a}$$

Для того чтобы учесть обратимую текучесть наряду с обычной, мы должны воспользоваться более общими соотношениями (19), (19a), (19b), подразумевая в них под Q тензор τ_{in}, а под V — тензор φ_{in}.

Соотношения (19а) совпадают с теми, которые уже были рассмотрены в связи с объемной деформацией, и могут быть записаны в виде

$$V=\left[\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_2}(1-A_2^{-1})\right]q,$$

совершенно аналогичном (28а) при $\tau_2=C_2R_2$. Совместно с формулами (19) это соотношение дает

$$Q=\frac{1}{R_1}\int Vdt+\left[\frac{1}{C_1}+\frac{1}{C_2}(1-A_2^{-1})\right]^{-1}V.$$

Интегрирование по времени может быть выражено через оператор, обратный A или A_2. В самом деле, так как $\frac{d}{dt}\int Vdt=V$ и $\frac{d}{dt}=\frac{1}{\tau}(A-1)$,

$$\int Vdt=\tau(A-1)^{-1}V=\tau_2(A_2-1)^{-1}V.$$

Заменяя $\frac{1}{C_1}$ и $\frac{1}{C_2}$ на $2G_1$ и $2G_2$; R_1 и R_2 на 2μ и $2\mu_r$; τ_2 на $\tau_r=\frac{\mu_r}{G_2}$; Q и V на τ_{in} и ψ_{in}, мы снова приходим к соотношению

$$\varphi_{in}=2M\tau_{in},$$

где M определен как оператор, обратный оператору

$$M^{-1}=\frac{\tau_2}{\mu_1}(A_r-1)^{-1}+[G_1+G_2(1-A_r^{-1})]^{-1}, \tag{30}$$

или

$$M^{-1}=\frac{1}{G_1}(A_1-1)^{-1}+[G_1+G_2(1-A_r^{-1})]^{-1}, \tag{30a}$$

где $A_1=1+\tau\frac{d}{dt}\left(\tau=\frac{\mu_1}{G_1}\right)$ и $A_r=1+\tau_r\frac{d}{dt}$. В предельном случае $\tau_r=0$, соответствующем отсутствию обратимой текучести, $A_r=A_r^{-1}=1$ и

$$M^{-1}=\frac{1}{G_1}(A_1-1)^{-1}+\frac{1}{G_1}=\frac{1}{G_1}[(A_1-1)^{-1}+1].$$

Умножение этого оператора на A_1-1 дает

$$[(A_1-1)^{-1}+1](A_1-1)=1+A_1-1=A_1,$$

откуда следует

$$(A_1-1)^{-1}+1=A_1(A_1-1)^{-1}=(1-A_1^{-1})^{-1},$$

так что в рассматриваемом частном случае M сводится к $G_1(1-A_1^{-1})$ в согласии с формулой (29а).

В противоположном случае отсутствия обычной (необратимой) текучести мы должны положить $\tau=\infty$; при этом оператор A_1-1 обращается в беско-

нечность, так что первый член в выражении (30а) отпадает и M принимает такой же вид, как и L в формуле (28b).

Время релаксации в обеих формулах, равное $\tau_2 = \frac{\mu_2}{K_2}$ в одном случае и $\tau_r = \frac{\mu_r}{G^2}$ в другом, может иметь различные значения. В том случае, однако, когда структурные вязкости (объемная и сдвиговая) обусловлены одним и тем же механизмом, например ориентацией молекул, оба времени релаксации могут совпадать друг с другом.

§ 8. Применение общей теории к распространению колебаний в аморфных телах

В частном случае гармонического колебательного движения, например при распространении звуковых волн, зависимость деформаций и напряжений от времени определяется множителем $e^{i\omega t}$, так что дифференцирование и интегрирование по времени сводится к умножению и делению на $i\omega$. При этом операторы A, L и M сводятся к комплексным множителям, а именно:

$$A = 1 + i\omega\tau, \tag{31}$$

$$L = K_1 + \frac{K_2}{1 + \frac{1}{i\omega\tau}}, \tag{31a}$$

$$M = \frac{G}{1 + \frac{1}{i\omega\tau}} \tag{32}$$

в случае отсутствия обратимой текучести и

$$M^{-1} = \frac{1}{i\omega\tau_1 G_1} + \frac{1}{G_1 + \frac{G_2}{1 + \frac{1}{i\omega\tau_r}}} \tag{32a}$$

в случае ее наличия.

Для плоских волн, распространяющихся в направлении оси x, зависимость величин s_{in} и f_{in} от координат и времени определяется множителем

$$e^{i\omega\left(t - \frac{x}{v}\right)}.$$

Здесь v обозначает комплексную скорость распространения волн, определяемую формулой $v = \sqrt{\frac{N}{\rho}}$, где N равно M для поперечных колебаний и $L + 2M$ для продольных. Полагая $N = Re^{i\varphi}$, получаем

$$\frac{1}{v} = \sqrt{\frac{\rho}{R}}\, e^{-\frac{1}{2} i\varphi} = \sqrt{\frac{\rho}{R}}\left(\cos\frac{\varphi}{2} - i\sin\frac{\varphi}{2}\right), \tag{33}$$

причем

$$\cos\frac{\varphi}{2}=\sqrt{\frac{1+\cos\varphi}{2}}, \quad \sin\frac{\varphi}{2}=\sqrt{\frac{1-\cos\varphi}{2}},$$

$$\cos\varphi=\frac{1}{\sqrt{1+\operatorname{tg}^2\varphi}}. \tag{33a}$$

Длина волны λ и коэффициент поглощения (амплитудный) β на единице пути определяются формулами

$$\frac{2\pi}{\lambda}=\omega\sqrt{\frac{\rho}{R}}\cos\frac{\varphi}{2}, \quad \beta=\omega\sqrt{\frac{\rho}{R}}\sin\frac{\varphi}{2}. \tag{34}$$

Особенно просто выражается при этом коэффициент поглощения на пути, равном длине волны λ:

$$\alpha=\beta\lambda=2\pi\operatorname{tg}\frac{\varphi}{2}. \tag{34a}$$

При малости угла φ эта формула сводится к

$$\alpha\approx\pi\varphi\approx\pi\operatorname{tg}\varphi. \tag{34b}$$

Мы применим эти формулы прежде всего к простейшему случаю распространения поперечных колебаний в среде, обладающей лишь обычной сдвиговой упругостью $G\,(=G_1)$ и вязкостью μ. В этом случае

$$N=M=\frac{G}{1+\frac{1}{i\omega\tau}}$$

и, следовательно,

$$R=\frac{G}{\sqrt{1+\frac{1}{\omega^2\tau^2}}} \quad \text{и} \quad \operatorname{tg}\varphi=\frac{1}{\omega\tau}.$$

При $\omega\tau\ll 1$ (обычные маловязкие жидкости, колебания не очень высокой частоты) затухание волн оказывается настолько значительным ($\alpha\approx 2\pi$), что о распространении их можно говорить лишь чисто формальным образом. Наоборот, при $\omega\tau\gg 1$ (аморфные тела, находящиеся в почти твердом состоянии, т. е. обладающие чрезвычайно большой вязкостью при достаточно большой частоте колебаний) мы имеем, с точностью до величин первого порядка относительно $\frac{1}{\omega\tau}$, согласно (34) и (34b), $|v_t|=\frac{\omega\lambda}{2\pi}=\sqrt{\frac{G}{\rho}}$, так же как и при отсутствии вязкости, и

$$\alpha=\frac{\pi}{\omega\tau}=\frac{1}{2}\cdot\frac{\theta}{\tau}=\frac{1}{2}\cdot\frac{G\theta}{\mu}, \tag{35}$$

где $\theta = \frac{2\pi}{\omega}$—период колебаний. Таким образом, в рассматриваемом случае коэффициент поглощения поперечных волн оказывается обратно пропорциональным вязкости среды (тогда как в случае продольных волн он растет обычно прямо пропорционально вязкости, см. ниже).

При учете обратимой текучести мы должны заменить выражение (32) для M тем, которое определяется формулой (32а).

Рассмотрим сначала для простоты случай практически твердого тела, т. е. положим $\tau = \infty$. Выражение (32а) сводится при этом к

$$M = G_1 + \frac{G_2}{1 + \frac{1}{i\omega\tau_r}}.$$

Если $\omega\tau_r \gg 1$, то мы имеем, с точностью до величин первого порядка малости относительно $\frac{1}{\omega\tau_r}$:

$$M = G_1 + G_2\left(1 + \frac{i}{\omega\tau_r}\right) = G_1 + G_2 + i\frac{G_2}{\omega\tau_r},$$

откуда

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{G_2}{(G_1 + G_2)\,\omega\tau_r}$$

и, следовательно,

$$\alpha = \frac{\pi}{\left(1 + \frac{G_1}{G_2}\right)\omega\tau_r}. \tag{35a}$$

Скорость распространения волн, равная обратному значению вещественной части $\frac{1}{v_t}$ [согласно формуле (34)], сводится в том же приближении к модулю v_t, т. е. к

$$|v_t| = \sqrt{\frac{G_1 + G_2}{\rho}} = \sqrt{\frac{G_\infty}{\rho}}, \tag{35b}$$

где $G_\infty = G_1 + G_2$ — мгновенный модуль упругости.

Если $\omega\tau_r \ll 1$, то

$$M \approx G_1 + G_2 i\omega\tau_r,$$

так что в этом случае

$$\alpha = \pi\frac{G_2}{G_1}\omega\tau_r \tag{36}$$

и

$$|v_t| = \sqrt{\frac{G_1}{\rho}}. \tag{36a}$$

Таким образом, переход от низких частот ($\omega\tau_r \ll 1$) к высоким ($\omega\tau \gg \ll 1$) сопровождается увеличением скорости распространения от значения (36a) до (35b), причем коэффициент поглощения α сначала возрастает от нуля пропорционально ω и в конце концов снова спадает к нулю обратно пропорционально ω. Нетрудно видеть, что максимальное значение α получается при условии $\omega\tau_r=1$, т. е. при частоте, равной обратному значению времени релаксации τ_r, и что переход v_t от меньшего значения (36a) к большему (35b) совершается в основном в интервале частот, близком к этому критическому значению $\omega=\frac{1}{\tau_r}$. Эти соотношения представлены на рис. 36, причем изменение коэффициента α изображается сплошной кривой, а изменение скорости v — пунктирной кривой. При учете обычной текучести предыдущие формулы значительно усложняются. При таких условиях оказывается необходимым различать два предельных случая, для которых получаются сравнительно простые результаты.

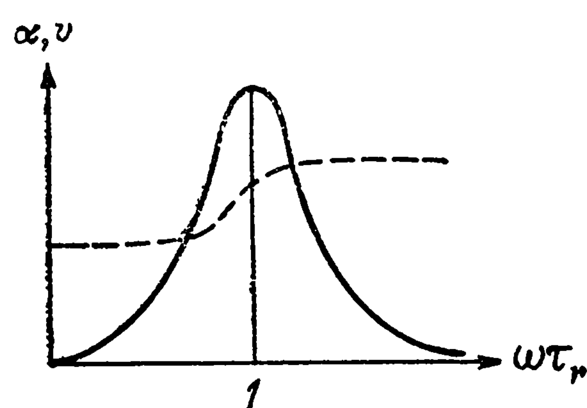


Рис. 36.

1. $\omega\tau \gg 1$ и $\omega\tau_r \gg 1$.

В этом случае формула (32a) дает (в первом приближении относительно малых величин $\frac{1}{\omega\tau}$ и $\frac{1}{\omega\tau_r}$):

$$M^{-1}=-\frac{1}{G_1\omega\tau}+\frac{1}{G_1+G_2}\left(1-\frac{G_2}{G_1+G_2}\cdot\frac{i}{\omega\tau_r}\right)=\frac{1}{G_0}\left[1-i\left(\frac{G_\infty}{G_1\omega\tau}+\frac{G_2}{G_\infty}\cdot\frac{1}{\omega\tau_r}\right)\right],$$

где $G_\infty=G_1+G_2$, т. е.

$$M=G_0\left[1+i\left(\frac{G_\infty}{G_1\omega\tau}+\frac{G_2}{G_\infty}\frac{1}{\omega\tau_r}\right)\right],$$

откуда

$$|v_r|=\sqrt{\frac{G_\infty}{\rho}},$$

$$\alpha=\pi\left(\frac{G_\infty}{G_1}\cdot\frac{1}{\omega\tau}+\frac{G_2}{G_\infty}\cdot\frac{1}{\omega\tau_r}\right). \tag{37}$$

2. $\omega\tau \gg 1$ и $\omega\tau_r \ll 1$.

В этом случае

$$M^{-1}\approx-\frac{i}{G_1\omega\tau}+\frac{1}{G_1+G_2 i\omega\tau_r}\approx\frac{1}{G_1}\left[1-i\left(\frac{1}{\omega\tau}+\frac{G_2}{G_1}i\omega\tau_r\right)\right],$$

т. е.

$$M=G_1\left[1+i\left(\frac{1}{\omega\tau}+\frac{G_2}{G_1}i\omega\tau_r\right)\right],$$

так что

$$|v_t| = \sqrt{\frac{G_1}{\rho}},$$

$$\alpha = \pi\left(\frac{1}{\omega\tau} + \frac{G_2}{G_1}\omega\tau_r\right). \tag{37a}$$

Если $\omega\tau \ll 1$, то поглощение волн оказывается очень значительным (α порядка 2π) независимо от величины $\omega\tau_r$. Этот случай не представляет поэтому большого интереса.

М. О. Корнфельд исследовал недавно распространение поперечных колебаний (волн) в канифоли в интервале температур от комнатной до 70° С.

При этом канифоль приобретает заметную текучесть, хотя все еще оказывается более похожей на твердое тело, чем на жидкость. При изменении частоты колебаний в пределах от $3 \cdot 10^3$ до $1.3 \cdot 10^5$ сек.$^{-1}$ для коэффициента вязкости μ и модуля сдвига G получались неизменные значения, что доказывает применимость к этому случаю изложенной выше теории распространения поперечных колебаний, основанной на максвелловской схеме сочетания твердости с (необратимой) текучестью.

Как μ, так и G убывают с повышением температуры; при этом, однако, модуль сдвига убывает значительно медленнее, чем коэффициент вязкости. При 20°С Корнфельд получил для G значение порядка 10^{10} дин/см, а при 70°С — примерно в 10 раз меньшее. При той же температуре (70°С) $\mu \approx 10^5$, что соответствует времени релаксации $\tau = 10^{-4}$ сек.

Заметим для сравнения, что для кристаллических веществ модуль сдвига убывает обычно лишь в 2—3 раза при нагревании от комнатной температуры почти до температуры плавления. Для олова, однако, при повышении T от 100 до 500°К G убывает от значения $22 \cdot 10^{10}$ до $2.5 \cdot 10^{10}$, т. е. в 8 раз. Для стеарина убывание G при приближении к точке плавления принимает катастрофический характер, как это видно из табл. 8.[28]

Причина этого аномального уменьшения G у стеарина не выяснена. Возможно, что положение осложняется здесь структурной упругостью (или вязкостью), которая не принималась во внимание при вычислении μ и G.

Переходя к вопросу о распространении продольных колебаний, мы должны воспользоваться для определения комплексной скорости их распространения формулой

$$v_l = \sqrt{\frac{L + 2M}{\rho}}.$$

Таблица 8

T, °К	88	273	300	314	319	321.5	322.8
$G \cdot 10^{-10}$	0.78	0.54	0.34	0.14	0.048	0.014	0.005

[28] Заимствуемой из работы М. О. Корнфельда (см.: ДАН СССР, 36, 58, 1942).

Таким образом, характер распространения обусловливается в этом случае не только объемными свойствами тела, от которых зависит комплексный модуль сжимаемости L, но и сдвиговыми свойствами, от которых зависит M.

Для простоты ограничимся случаем тела, лишенного обратимой текучести, т. е. воспользуемся выражением (32) для M. Что же касается величины L, то она выражается совершенно таким же образом, как и M, при отсутствии обычной текучести. Мы имеем, следовательно,

$$N = L + 2M = K_1 + \frac{K_2}{1 + \frac{1}{i\omega\tau_2}} + \frac{2G}{1 + \frac{1}{i\omega\tau}}.$$

Мы должны теперь различать четыре практически интересных предельных случая.

1. $\omega\tau \ll 1$, $\omega\tau_2 \ll 1$ (обычные маловязкие жидкости при низких частотах). Предыдущее выражение для M сводится при этом к

$$N = K_1 + K_2 i\omega\tau_2 + 2Gi\omega\tau = K_1[1 + i\omega(\mu_2 + 2\mu)],$$

что соответствует скорости распространения $|v_l| = \sqrt{\frac{K_1}{\rho}}$ и коэффициенту поглощения

$$\alpha = \pi\omega(2\mu + \mu_2) K_1. \tag{38}$$

2. $\omega\tau \gg 1$, $\omega\tau_2 \gg 1$ (аморфное тело в практически твердом состоянии при высоких частотах).

В этом случае

$$N = K_1 + K_2 + 2G + i\left(K_2 \frac{1}{\omega\tau_2} + 2G\frac{1}{\omega\tau}\right) = E\left[1 + i\left(\frac{K_2}{E}\cdot\frac{1}{\omega\tau_2} + \frac{2G}{E}\cdot\frac{1}{\omega\tau}\right)\right],$$

где E — мгновенный модуль Юнга. При этом $|v_l| = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$ и

$$\alpha = \pi\left[\frac{K_2^2}{E}\cdot\frac{1}{\omega\mu_2} + 2\frac{G^2}{E}\cdot\frac{1}{\omega\mu}\right]. \tag{38a}$$

3. $\omega\tau \gg 1$, $\omega\tau_2 \ll 1$.

В этом случае

$$|v_l| = \sqrt{\frac{K_1 + 2G_1}{\rho}}, \quad \alpha = \frac{\pi}{K_1 + 2G_1}\left(\omega\mu_2 + \frac{2G_1^2}{\omega\mu}\right). \tag{38b}$$

4. $\omega\tau \ll 1$, $\omega\tau_2 \gg 1$.

$$|v_l| = \sqrt{\frac{K_1 + K_2}{\rho}}, \quad \alpha = \frac{\pi}{K_1 + K_2}\left(\frac{K_2^2}{\omega\mu_2} + 2\omega\mu\right). \tag{38c}$$

Имеющийся в настоящее время экспериментальный материал относится главным образом к первому случаю. При этом найденные на опыте значе-

ния α для всех жидкостей, за исключением простейших, т. е. одноатомных (как например ртути и других расплавленных металлов), превосходят в десятки, сотни, а иногда и тысячи раз те «теоретические» значения, которые вытекают из уравнений обычной гидродинамики, не учитывающих объемной вязкости жидкостей. Точнее говоря, классическое выражение для коэффициента поглощения

$$\alpha = \frac{4\pi}{3} \frac{\omega\mu}{K}$$

получается в предположении, что при чисто объемной деформации ($s_{ik} = \delta_{ik} s$) отсутствуют вязкие напряжения. Легко показать, что это имеет место, если $\mu_2 = -\frac{2}{3}\mu$. При этом формула (38) дает «классическое» значение коэффициента поглощения. Таким образом, мы приходим к заключению, что объемная вязкость жидкостей, как правило, во много раз больше, чем обычная вязкость μ, по крайней мере при комнатной температуре. Вопрос о зависимости μ_2 от температуры остается пока совершенно невыясненным. Тот факт, что при частотах колебаний до 10^8 сек.$^{-1}$ коэффициент α остается пропорциональным частоте, свидетельствует о том, что соотношение $\omega\tau_2 \ll 1$ остается выполненным, т. е. при обычных температурах время релаксации τ_2 меньше 10^{-8} сек., так же как и обычное время релаксации τ, связанное с перемещением центров тяжести молекул.

Малость τ_2 связана с некоторым затруднением, так как аномально большое поглощение звука в жидкостях может быть объяснено большими значениями коэффициента объемной вязкости μ_2, который, как известно, пропорционален τ_2. Сравнивая выражения $\mu_2 = K_2\tau_2$ и $\mu_1 = G_1\tau_1$, мы видим, что неравенство $\mu_2 \gg \mu_1$, соответствующее экспериментальным данным, может быть удовлетворено при условии: либо $K_2 \gg G_1$, если τ_2 того же порядка величины, что и τ_1, либо $\tau_2 \gg \tau_1$, если K_2 того же порядка величины, что G_1. Фактически G_1 должно быть меньше K_2 в 10—100 раз. Таким образом, чтобы объяснить возможность тысячекратного превышения μ_2 над μ_1, следует заключить, что τ_2 не должно намного превышать τ_1.

В § 6 отмечалось, что Кнезер пытался объяснить аномально большое поглощение звука в жидкостях механизмом термической релаксации, рассмотренным в § 6. Замечая, что $K_2 = K_0 \frac{c_p - c_V}{c_V} \frac{c_i}{c_e}$, мы убеждаемся, что согласно этому механизму, K_2 должно быть меньше (скажем, в 10 раз), нежели статический модуль сжимаемости, следовательно, объяснение с этой точки зрения большого значения $\mu_2 = K_2\tau_2$ требует значения τ_2 порядка 1000 τ_1, т. е. 10^{-8} сек. при комнатной температуре, чему противоречит полное отсутствие следов дисперсии (увеличения скорости звука) вблизи частоты 10^8 сек.$^{-1}$.[29]

[29] В случае двухатомных газов при нормальных температуре и давлении τ_2 равно по порядку величины 10^{-5}—10^{-6} сек. Принимая во внимание, что среднее число столкновений одной молекулы при этих условиях равно 10^{10} сек.$^{-1}$, мы убеждаемся, что

§ 9. Гиперзвуковые волны в тепловом движении твердых и жидких тел и обусловленное ими светорассеяние

Упругие колебания с частотой 10^4—10^8 сек.$^{-1}$, создаваемые искусственно радиотехническими средствами, называются «ультразвуковыми». Колебания еще более высокой частоты, называемые иногда «гиперзвуковыми», не могут быть пока получены искусственным путем. Эти гиперзвуковые колебания с частотой до 10^{12}—10^{13} сек.$^{-1}$ существуют, однако, в естественных условиях, образуя, согласно теории Дебая, тепловое движение в твердых телах и отчасти в жидкостях. При этом тепловое движение атомов в простых твердых телах полностью сводится к суперпозиции продольных и поперечных колебаний, главным образом гиперзвуковой частоты (так как число колебаний в частотном интервале между ν и $\nu+d\nu$ пропорционально $\nu^2 d\nu$). Что же касается жидкостей, то естественно ожидать, что в них полностью реализуется дебаевский спектр продольных колебаний — звуковых, ультразвуковых и гиперзвуковых, образуя часть нормального теплового движения молекул; спектр поперечных упругих колебаний может при этом реализоваться лишь начиная с частот ν_1, превышающих обратное значение максвелловского времени релаксации τ_1 [колебания меньшей частоты практически не могут распространяться вследствие слишком большого затухания, как это явствует из формулы (35)]. Таким образом, «низкочастотная» часть спектра поперечных колебаний твердых тел ($\nu < \nu_1$) должна заменяться в жидкостях движением совершенно другого рода, характер которого остается пока не вполне ясным.[30] Скорость распространения гиперзвуковых продольных волн, образующих тепловое движение в твердом или жидком теле, может быть определена в довольно, впрочем, ограниченном интервале около $\lambda \approx 10^{10}$ оптическим методом, принципиальные основы которого были установлены еще в 1923 г. Бриллюэном в его теории рассеяния света в твердых телах.

Представим себе, что рассматриваемое аморфное тело (твердое или жидкое) пронизано системой синусоидальных стоячих волн с длиной λ и частотой ν; эти стоячие волны можно трактовать как продукт интерферен-

---

вероятность обмена энергией между поступательным и вращательным движением в течение одного столкновения (10^{-13} сек.) равна по порядку величины 10^{-4}—10^{-5}. Представляется, однако, очень трудным на основании этих цифр хотя бы приблизительно оценить вероятность такого обмена в жидком состоянии.

[30] Это движение должно сводиться частично к самодиффузии молекул жидкости. Замечая, что Z_1 (число поперечных колебаний с частотой $\leqslant \nu_1$) в твердом теле с объемом V равно $\frac{8\pi V}{v_t^3}\nu_1^3$ и полагая $\nu_1 = \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{W}{kT}}$, получаем $Z_1 = \frac{8\pi V}{v_t^3 \tau_0^3} e^{-\frac{3W}{kT}}$. С другой стороны, относительное число частиц жидкости, находящихся в процессе «пересадки» из одного временного положения равновесия в другое, т. е. обладающих энергией активации U_1, должно, очевидно, равняться $Ne^{-\frac{U_1}{kT}}$. Это выражение не может совпадать с предыдущим хотя бы потому, что они различным образом зависят от температуры.

ции двух систем бегущих волн, распространяющихся в положительном и отрицательном направлениях оси z. При этом плотность тела ρ представляет синусоидальную функцию координаты z и времени вида $\rho=\bar{\rho}+\Delta\rho$, где

$$\Delta\rho = A \cos \frac{2\pi}{\lambda} z \sin 2\pi\nu t.$$

Так как вместе с плотностью тела меняется и его показатель преломления по отношению к световым лучам, распространение последних должно происходить аналогично распространению рентгеновских лучей в кристалле, причем роль кристаллических плоскостей играют поверхности равной амплитуды или, вернее, равной фазы колебаний.

Рассеяние света, обусловленное этой оптической неоднородностью тела, должно происходить по тому же закону, что и рассеяние рентгеновых лучей в кристаллической решетке с постоянной $d=\lambda$. Отражение лучей происходит при этом, как известно, лишь тогда, когда угол скольжения θ (т. е. угол между падающим лучом и кристаллическими плоскостями) удовлетворяет условию Брэгга

$$2d \sin \theta = n\lambda',$$

где λ' — длина волны рентгеновских лучей, а n — целое число (порядок отражения). При всяких иных значениях угла θ волны, отраженные от различных плоскостей, гасят друг друга.

Этот результат оказывается применим и к рассматриваемому случаю рассеяния световых лучей при прохожении через тело с синусоидальным распределением показателя преломления. В этом случае, однако, как показал Рэлей задолго до открытия дифракции рентгеновских лучей в кристаллах, оказывается возможным лишь отражение первого порядка ($n=1$), тогда как спектры высших порядков исчезают.

Результат не совсем точен, так как он основан на предположении о постоянстве длины световой волны λ', между тем как при заданной частоте падающих световых колебаний ν' эта длина волны должна меняться обратно пропорционально показателю преломления. Обусловленные этим изменением добавочные отражения сводятся к появлению спектров высшего порядка, но со столь слабой интенсивностью, что ими можно пренебречь.

Таким образом, заметное рассеяние света происходит лишь при угле скольжения θ, определяемом формулой

$$2\lambda \sin \theta = \lambda', \tag{39}$$

в которую обращается формула Брэгга при $d=\lambda$ и $n=1$.

Если бы синусоидальное распределение показателя преломления оставалось неизменным во времени, то частота рассеянных (или отраженных) световых лучей совпадала бы с частотой падающих ν'. В действительности, однако, показатель преломления меняется в каждой точке тела по гармо-

ническому закону с частотой ν. Результирующая модуляция амплитуды отраженных лучей оказывается, как известно, эквивалентной раздвоению их частоты, согласно формуле

$$\nu' \pm \Delta\nu' = \nu' \pm \nu. \tag{39a}$$

Таким образом, при надлежащем значении угла скольжения от тела отражаются под тем же самым углом два световых луча, частоты которых отличаются от частоты падающих лучей на частоту звуковых колебаний. Этот результат может быть выведен еще более простым образом, если разложить стоячую звуковую волну на две бегущие в противоположные стороны с одной и той же скоростью v. Каждая из этих двух систем волн отражает свет, как зеркало, движущееся с указанной скоростью в соответствующую сторону, меняя частоту при отражении, согласно принципу Допплера, по формуле

$$\nu' \pm \Delta\nu' = \nu'\left(1 \pm \frac{2v}{c}\sin\theta\right),$$

где c — скорость света. Замечая, что $c = \nu'\lambda'$, а $v = \nu\lambda$, мы видим, что смещение световой частоты $\pm\Delta\nu'$ совпадает с звуковой частотой ν.

Рассмотрим теперь реальный случай прозрачного тела, бороздимого множеством различных продольных волн, из которых составляется его тепловое движение. Световые лучи, падающие на это тело в определенном направлении, рассеиваются во всех направлениях. Однако рассеяние монохроматических лучей с частотой ν' в каждом произвольно выбранном направлении обусловливается только теми гиперзвуковыми волнами, для которых выполнено условие (39). При этом вместо одной спектральной линии, соответствующей падающему свету, в свете, рассеянном под данным углом 2θ, должны наблюдаться две спектральные линии, смещенные по шкале частот на частоту колебаний ν звуковой волны, обусловливающей рассеяние. Измеряя частоту этого смещения $\Delta\nu' = \nu$ и определяя длину рассеивающих волн по формуле (39), т. е. $\lambda = \frac{\lambda'}{2\sin\theta}$, можно вычислить скорость распространения этих волн в рассматриваемом теле

$$v = \nu\lambda = \frac{\Delta\nu'\lambda'}{2\sin\theta}. \tag{39b}$$

Таким образом, варьируя угол рассеяния, можно исследовать дисперсию гиперзвуковых волн, т. е. зависимость скорости их распространения v от частоты колебаний $\nu = \Delta\nu'$ или от длины волны $\lambda = \frac{\lambda'}{2\sin\theta}$. Так как $\lambda_{min} = \frac{\lambda'}{2}$, таким путем оказывается возможным исследовать дисперсию гиперзвуковых волн вплоть до таких, длина волны которых равна половине длины волны видимого света, т. е. имеет порядок 10^{-5} см. Замечая, что длина наиболее коротких продольных волн, способных распространяться

в твердом или жидком теле, имеет порядок междуатомных расстояний ($\approx 10^{-8}$ см) и соответствует частоте $\nu_{max} \approx 10^{13}$ сек.$^{-1}$, видим, что граничная частота того участка гиперзвукового спектра, который может быть исследован указанным образом при помощи видимого света, не превышает нескольких единиц $\times 10^{10}$ сек.$^{-1}$. Продвинуться еще дальше можно было бы лишь с помощью мягких рентгеновских лучей, с которыми, однако, трудно работать ввиду их крайне большой поглощаемости.

Изложенный метод исследования дисперсии звука в гиперзвуковой области был недавно применен Рао [31] к жидкому четыреххлористому углероду и ацетону. Оказалось, что в случае CCl_4 скорость звука несколько увеличивается от ультразвуковой области к гиперзвуковой, чего и следует ожидать, согласно изложенной выше теории (в предположении, что время релаксации τ_2 значительно меньше обратного значения гиперзвуковой частоты, т. е. $\tau_2 \ll 2 \cdot 10^{-10}$ сек.). В случае же ацетона при переходе от $\nu=7.3 \cdot 10^6$ к $\nu=5 \cdot 10^9$ скорость, наоборот, у м е н ь ш а л а с ь от 1205 до 978 м/сек.

Этот результат не следует рассматривать как довод против теории, изложенной в предыдущих параграфах. Он объясняется, с одной стороны, тем, что время релаксации τ_2, которое имеется в виду этой теорией, для обеих жидкостей, исследованных Рао, значительно меньше обратного значения предельной частоты гиперзвуковых колебаний, которые могут быть обнаружены оптическим методом ($\tau_2 \ll 2 \cdot 10^{-10}$ сек.). Таким образом, изменение скорости звука с частотой колебаний, найденное Рао, не имеет никакого отношения к теории структурной, или термической, вязкости.

С другой стороны, более подробный анализ влияния колебаний температуры на распространение звуковых волн показывает, что роль т е п л о п р о в о д н о с т и как фактора, выравнивающего колебания температуры, в о з р а с т а е т с у в е л и ч е н и е м ч а с т о т ы к о л е б а н и й, или, вернее, с уменьшением длины звуковых волн. В самом деле, градиент температуры между соседними сжатиями и разрежениями обратно пропорционален расстоянию между ними, т. е. половине длины волны λ. Естественно поэтому, что, при достаточной малости λ, разница между температурой в сжатиях и разрежениях выравнивается столь быстро, что колебания приобретают изотермический характер. При этом скорость их распространения уменьшается, так как изотермический модуль сжимаемости меньше адиабатического, определяющего скорость распространения колебаний при меньших частотах.

Величина предельной частоты ν_0, ниже которой звуковые колебания являются адиабатическими, а выше изотермическими, может быть определена качественным образом, исходя из следующих соображений.

---

[31] B. V. R a o, Nature, **22**, 885, 1937; см. также: B. V. R a o and D. S. R a m a i y a, Phys. Rev., **60**, 615, 1941; C. V. R a m a n and V e n k a t e s v a r a n, Nature, **143**, 798, 1939.

Влияние теплопроводности характеризуется коэффициентом «температуропроводности» D, равным отношению коэффициента теплопроводности $\varkappa$ к теплоемкости единицы объема c_V (при постоянной плотности) и играющим ту же роль, что и коэффициент диффузии в диффузионных явлениях. По своей размерности он совпадает, следовательно, с отношением квадрата длины волны λ к периоду колебаний $\tau = \frac{1}{\nu}$. Отсюда ясно, что влияние теплопроводности на распространение звуковых колебаний (в отношении дисперсии и поглощения) должно определяться безразмерным коэффициентом, равным отношению $D : \frac{\lambda^2}{\tau} \left(\frac{\lambda^2}{\tau} = \frac{v^2}{\nu}\right)$, где v — скорость звука $\lambda\nu$. Если это отношение мало в сравнении с единицей, роль теплопроводности должна быть относительно малой, так что звуковые колебания должны по своему характеру стремиться к адиабатическим (становясь вполне адиабатическими лишь в пределе $D\nu = 0$, т. е. $\nu \to 0$). В противоположном случае, наоборот, колебания должны приобретать изотермический характер. Граничная частота, соответствующая переходу от низкочастотных адиабатических к высокочастотным изотермическим колебаниям, определяется, следовательно, равенством

$$\nu_0 \approx \frac{v^2}{D}.$$

Для большинства твердых и жидких тел при комнатной температуре D имеет порядок 10^{-2} см^2/сек.

Полагая $v = 10^5$ см/сек., получаем $\nu_0 \approx 10^{12}$ сек.$^{-1}$. Таким образом, рассматриваемая частота значительно выше предельных гиперзвуковых частот, исследованных Рао, так что найденное им уменьшение скорости звука в ацетоне в области 10^{10} сек.$^{-1}$ не может быть согласовано с теорией.

Не останавливаясь на других возможных объяснениях наблюденных Рао результатов,[32] рассмотрим вопрос о влиянии теплопроводности на распространение звуковых колебаний более точным образом.[33]

Оставляя в стороне структурные эффекты и термические эффекты кнезеровского типа, мы учтем, однако, то обстоятельство, что звуковые колебания не являются вполне адиабатическими. В общем случае, при конечной величине коэффициента теплопроводности $\varkappa$, условие адиабатичности (19а), которое можно переписать в виде

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{c_V}{T} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = 0,$$

должно быть заменено следующим:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\partial V}{\partial t} + c_V \frac{\partial T}{\partial t} = \varkappa \nabla^2 T.$$

[32] Ср.: В. Л. Гинзбург, ДАН СССР, 36, 9, 1942.

[33] Ср.: Д. Рэлей. Теория звука, т. II, § 247. М.—Л., 1957.

Это уравнение выражает тот факт, что количество тепла, подводимое за единицу времени к какому-либо элементу объема тела путем теплопроводности, расходуется частично на нагревание элемента, частично на внешнюю работу.

Замечая, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \alpha K_0$, где α — коэффициент теплового расширения, а K_0 — изотермический модуль сжимаемости, и полагая $V = V_0(1+s)$ и $T = T_0 + \theta$, мы можем при малости s и θ переписать предыдущее равенство в виде

$$K_0 \alpha V_0 T_0 \frac{\partial s}{\partial t} + c_V \frac{\partial \theta}{\partial t} = \varkappa \nabla^2 \theta. \tag{40}$$

При $\varkappa = 0$ это уравнение, в связи с равенством

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \frac{\partial V}{\partial t} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \frac{\partial T}{\partial t},$$

переходит в соотношение $\frac{\partial p}{\partial t} = -K_1 \frac{\partial s}{\partial t}$, где

$$K_1 = K_0\left(1 + \frac{V_0 K_0 \alpha^2 T_0}{c_V}\right) —$$

адиабатический модуль сжимаемости [ср. формулу (20a)].

В случае продольных синусоидальных волн, распространяющихся в направлении оси x, все малые величины, и в том числе θ, можно считать пропорциональными выражению $e^{i(\omega t - qx)}$, причем отношение $\frac{\omega}{q}$ представляет собой комплексную скорость распространения v. Уравнение (40) сводится в этом случае к соотношению

$$\theta = -\frac{f_0}{1 + \frac{Dq^2}{i\omega}} s, \tag{40a}$$

где для краткости положено $f_0 = \frac{K_0 \alpha V_0 T_0}{c_V}$ и $D = \frac{\varkappa}{c_V}$. При $D = 0$ это соотношение совпадает с (21a) для случая $\xi = 0$ и $T_e = T_i = T$.

Подставляя (40a) в формулу (21)

$$\Delta p = -K_0 s + K_0 \alpha \theta,$$

представляющую собой приближенную форму равенства $dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$ при малости s и θ, получаем обычное соотношение между изменением давления Δp и относительным изменением объема s

$$\Delta p = -Ls$$

с комплексным модулем сжимаемости

$$L = K_0 \left[1 + \frac{f_0 \alpha}{1 + \frac{Dq^2}{i\omega}} \right], \tag{41}$$

который при $\frac{Dq^2}{\omega} \to \infty$ ($\omega \to 0$) переходит в изотермический, а при $\frac{Dq^2}{\omega} \to 0$ ($\omega \to \infty$) — в адиабатический.

Если мнимая часть K мала в сравнении с вещественной, то комплексную скорость $v = \frac{\omega}{q}$ можно считать вещественной величиной и определить граничную частоту, соответствующую переходу от адиабатических колебаний к изотермическим, формулой

$$\omega_0 = \frac{v^2}{D},$$

которая практически совпадает с формулой, полученной выше из соображений размерности.

Заметим, что вблизи этой граничной частоты наряду с отрицательной дисперсией скорости (т. е. уменьшением ее при увеличении частоты колебаний) должно иметь место добавочное поглощение звука; это поглощение может быть определено с помощью общих формул предыдущего параграфа, если K_1 отождествить с K_0, K_2 — с $K_0 f \alpha$ и τ_2 — с Dq_2. При этом τ_2 имеет смысл времени релаксации для процесса выравнивания температуры между сжатиями и разрежениями волн с длиной $\lambda = \frac{2\pi}{q}$.

То обстоятельство, что при очень высоких частотах гиперзвуковые колебания должны приобретать изотермический характер, вытекает, независимо от изложенной выше формальной теории, из того соображения, что понятие температуры или, вернее, закономерных изменений температуры утрачивает смысл для слишком малых расстояний и промежутков времени.

В дебаевской теории теплового движения в твердых (и жидких) телах тепловое движение представляется обычно путем суперпозиции гармонических (т. е. линейных) колебаний, распространяющихся в форме упругих, или «звуковых», волн. Предыдущие соображения показывают, что дебаевская «звуковая» теория теплового движения дает неполную картину действительных явлений, поскольку она не учитывает нелинейных эффектов, приводящих к обмену энергией между различными типами колебаний.

В макроскопически однородном теле тепловое движение вызывает флуктуации, т. е. местные и переходящие изменения в его свойствах.

В случае твердого тела эти флуктуации, согласно теории Дебая, сводятся к продольным упругим колебаниям, т. е. изменениям плотности, связанным с изменением давления, и к поперечным колебаниям, т. е. переменным сдвигам, связанным со скалывающими напряжениями обыч-

ными линейными уравнениями теории упругости. Полное тепловое движение в твердом теле описывается путем суперпозиции всех этих флуктуаций. Последние трактуются, таким образом, не как следствие теплового движения, но как его механические составляющие. Неполнота этой картины явствует из того обстоятельства, что она не позволяет учесть колебаний температуры, связанных с изменением плотности (или давления), в особенности в области сравнительно длинных гиперзвуковых волн. Эти колебания температуры не могут быть включены в рамки теории Дебая, поскольку она стремится к чисто механическому описанию теплового движения. Точное описание этого движения потребовало бы, как уже отмечалось выше, введения эффектов ангармоничности, обусловленных нелинейностью уравнений движения. Это привело бы к чрезвычайному усложнению механической картины, усложнению, необходимому для интерпретации различных кинетических эффектов (как например теплопроводности), но излишнему с точки зрения одних лишь обратимых процессов, т. е. равновесных свойств, даже в том случае, когда они, как например тепловое расширение, обусловлены в конечном счете эффектами ангармоничности.

Для того чтобы учесть эти эффекты, не вводя явным образом осложнений, связанных с чисто механическим описанием теплового движения, мы должны дополнить описание априорным введением тепловых элементов в картину теплового движения.

Это уже было сделано частичным образом в гл. III, где при выводе выражения для свободной энергии однородного твердого тела частоты колебаний трактовались как функции его объема и формы; если заменить объем давлением и наряду с последним ввести температуру или удельную энтропию, то частоты колебаний оказываются функциями двух последних параметров. Для того чтобы дать полную картину теплового движения в твердом теле в состоянии термодинамического равновесия, мы должны, таким образом, трактовать это движение как суперпозицию механических (упругих) флуктуаций в форме звуковых волн и тепловых флуктуаций, связанных с местными колебаниями температуры или удельной энтропии, которые, конечно, не могут распространяться в виде волн.

Это обстоятельство не исключает возможности трактовать величины ΔT или ΔS (при данном значении средней температуры T всего тела) как функции координат, в форме рядов Фурье, с коэффициентами, зависящими от времени, так же как и в случае стоячих упругих волн, но лишь не гармоническим, а апериодическим образом.

Мы получаем, таким образом, «волны» температуры и энтропии, которые не могут распространяться подобно упругим волнам, но то возбуждаются, то затухают без каких-либо правильных колебаний и остаются неподвижными в пространстве.

Если плотность тела ρ рассматривать как функцию (местного) давления $p=\bar{p}+\Delta p$ и местной температуры $T=\bar{T}+\Delta T$ или удельной энтропии $S=\bar{S}+\Delta S$, то разложение Δp и ΔT (или ΔS) в ряд Фурье приводит

к аналогичному разложению величины

$$\Delta\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T \Delta p + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \Delta T$$

или

$$\Delta\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S \Delta p + \left(\frac{\partial \rho}{\partial S}\right)_p \Delta S,$$

причем первая (механическая) часть распространяется в форме бегущих волн или колеблется гармонически с частотой, соответствующей длине волны, если волны трактуются как стоячие, тогда как вторая — тепловая — часть не колеблется, но обнаруживает сравнительно медленное и неправильное изменение с течением времени.

Возвращаясь к вопросу о рассеянии света твердым или жидким (прозрачным) телом, мы видим, что теория, изложенная в начале этого параграфа и основанная на рассмотрении одних лишь механических волн (т. е. волн давления), должна быть дополнена учетом тепловых волн. Поскольку рассеяние света непосредственно зависит от флуктуаций плотности, а последние обусловливаются в свою очередь изменением давления и температуры или удельной энтропии, свет, рассеиваемый в данном направлении волнами сжатия и растяжения [длина и направление которых определяется уравнением (39)], должен состоять из двух частей: механической — с измененной частотой, которая была рассмотрена выше, и добавочной — тепловой части, которая должна иметь ту же частоту, что и падающий свет, причем соответствующая несмещенная линия Рэлея должна быть несколько расширена в результате неправильного изменения амплитуды тепловых «волн» со временем.

Эта поправка к бриллуэновской теории рассеяния света твердыми телами была введена Ландау и Плачеком,[34] которые показали, что она имеет особо существенное значение в случае жидких тел, у которых флуктуации энтропии гораздо больше, чем у твердых тел, и соответственно интенсивность несмещенной компоненты рэлеевской линии оказывается гораздо больше, чем в случае твердых тел.

Отношение интенсивности этой несмещенной линии I_0 к интенсивности обеих смещенных компонент I_1 должно, очевидно, равняться отношению квадратов тепловой части флуктуации плотности $\Delta\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \Delta T$ или $\Delta\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial S}\right)_p \Delta S$ и ее механической части $\Delta\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T \Delta p$ или $\Delta\rho = \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S \Delta p$. Если, следуя Ландау и Плачеку, выбрать в качестве независимых переменных давление и удельную энтропию, а плотность или удельный объем V рассматривать как зависимую переменную, то мы получаем

$$(\Delta V)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Delta p = -V_0 K_S \Delta p,$$

[34] L. D. Landau, G. Placzek, Phys. Z. Sowjetunion, 5, 172, 1934.

где K_S обозначает адиабатический модуль сжимаемости, и

$$(\Delta V)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \Delta S = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \Delta S.$$

Последнее соотношение вытекает из дифференциального выражения для энтальпии

$$dJ = TdS + Vdp.$$

Обозначая наименьшее значение работы, необходимой для флуктуации, через $T - T_0$, мы имеем далее:

$$(J - J_0)_S = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 J}{\partial p^2}(\Delta p)^2 = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S (\Delta p)^2$$

и

$$(J - J_0)_p = \frac{1}{2}\frac{\partial^2 J}{\partial S^2}(\Delta S)^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p (\Delta S)^2,$$

откуда следует

$$\overline{(\Delta p)^2} = \frac{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} (\Delta p)^2 e^{-\frac{(J-J_0)_S}{kT}} d(\Delta p)}{\int\limits_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(J-J_0)_S}{kT}} d(\Delta p)} = -\frac{kT}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}$$

и

$$\overline{(\Delta S)^2} = \frac{\int (\Delta S)^2 e^{-\frac{(J-J_0)_p}{kT}} d(\Delta S)}{\int e^{-\frac{(J-J_0)_p}{kT}} d(\Delta S)} = \frac{kT}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p}.$$

Мы получаем, таким образом:

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p^2 \overline{\Delta S^2}}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S^2 \overline{\Delta p^2}} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p},$$

откуда, в силу соотношений $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$ и $C_p - C_V = -\frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_p^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}$, имеем:

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} \cdot \frac{C_p - C_V}{C_p}.$$

Принимая во внимание, что $\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{C_p}{C_V}$, окончательно получаем

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{C_p - C_V}{C_V}.$$

В случае твердых тел отношении $\frac{C_V - C_p}{C_V}$ очень мало, тогда как у жидкостей оно имеет порядок 1, чем и объясняется относительно большая интенсивность несмещенной линии, наблюдаемая в последнем случае. С точки зрения физических соображений, рассматривающих происхождение несмещенной рэлеевской линии как обусловленное ангармоничностью механических колебаний, эта линия должна была бы полностью отсутствовать в области очень коротких длин волн; термодинамические соотношения, которые были использованы выше, теряют силу, когда скорость изменения входящих в них величин как во времени, так и в пространстве становится слишком большой.

Г л а в а п я т а я

ОРИЕНТАЦИЯ И ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ

§ 1. Характер вращательного движения маленьких и больших молекул

Как уже упоминалось в гл. III (§ 1), вращательное движение молекул даже в сравнительно простых (двухатомных) жидкостях при не слишком высоких температурах имеет в основном характер вращательных качаний около равновесных ориентаций, определяемых действием окружающих молекул и скачкообразно изменяющихся с течением времени. При этом время τ, в течение которого равновесная ориентация остается неизменной, должно быть, как правило, велико по сравнению с периодом вращательных качаний τ_0 и связано с ним соотношением того же вида

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}},$$

что и в случае трансляционного движения молекул жидкости. Только в пределе, при таких температурах, когда kT становится сравнимым с энергией активации U, требующейся для изменения ориентации молекул, вращательное движение последних может приобретать характер свободного вращения, которое оно имеет в газообразных телах.[1] Различие между вращательным и поступательным движением молекул в жидкостях заключается с этой точки зрения в том, что при скачкообразных изменениях равновесной ориентации, по крайней мере в случае сравнительно простых жидкостей (с маленькими молекулами), молекулы могут поворачиваться на большие углы, тогда как при скачкообразном изменении равновесных положений центр тяжести молекул всегда перемещается на очень маленькие расстояния, порядка 10^{-8} см. Именно это обстоятельство придает поступательному движению молекул характер броуновского или диффузионного движения, к которому применима обычная макроскопическая

[1] Аналогично случаю поступательного движения, энергия активации U может быть определена как наименьшая энергия или, точнее, свободная энергия, требующаяся для такой переупаковки группы молекул, происшедшей в результате резкого изменения ориентации центральной молекулы. Детали такого процесса переориентации (и в частности эффективное число вовлеченных в него молекул) пока еще не ясны. Неясно, в частности, в какой мере изменение ориентации связано с изменением положения, если такая связь имеет место.

теория диффузии. Если бы молекулы перескакивали из исходных положений равновесия в новые, весьма от них удаленные, то «диффузия» их не имела бы дифференциального характера, т. е. описывалась бы не дифференциальными, а интегральными уравнениями [2] и не давала бы повода для введения представления о силах трения, пропорциональных средней скорости перемещения частиц.[3]

Именно такое положение вещей имеет место, по-видимому, в отношении вращательного движения молекул. Это вращательное движение может иметь дифференциальный характер, сходный с вращательным движением броуновских частиц только в случае жидкостей со сложными молекулами больших размеров, вращательные качания которых около равновесных ориентаций чередуются со сравнительно медленным изменением последних. В случае же жидкостей с простыми молекулами маленьких размеров «вращательная диффузия» (или «самодиффузия»), если вообще можно говорить о ней, должна иметь характер резких поворотов, с которыми невозможно связывать представление о каком-то вращательном трении (это понятие используется, например, Дебаем в теории поляризации дипольных жидкостей в переменном электрическом поле; см. ниже, § 6).

Заметим, что «дифференциальная» вращательная диффузия, имеющая место в случае вращательного броуновского движения, в простейшем случае частиц, обладающих симметрией по отношению к некоторой оси, может быть сведена к обыкновенной трансляционной диффузии точек на поверхности сферы единичного радиуса, если каждая подобная точка изображает частицу, ось которой при проведении ее из центра сферы пересекает последнюю в этой точке.

Если ограничиваться небольшим участком сферы, то для характеристики распределения частиц (точнее, их осей) по различным направлениям можно ввести прямоугольные координаты на соответствующем участке касательной плоскости и описать изменение рассматриваемого распределения при отсутствии внешних сил обычным двухмерным уравнением диффузии

$$\frac{\partial f}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right), \tag{1}$$

где x и y — прямоугольные оси координат на плоскости, касательной к рассматриваемому участку сферической поверхности; $f(x, y)\,dxdy$ — число частиц, оси которых заключены в телесном угле, соответствующем участку $dxdy$ сферы, а D — вращательный коэффициент диффузии. При наличии внешних сил с моментом M ось каждой молекулы должна повора-

[2] Того же типа, который был введен Эйнштейном в его теорию броуновского движения. Такое интегральное уравнение приводится к дифференциальному уравнению диффузии, если положить, что средние перемещения частиц малы. Если же такое предположение несправедливо, как это имеет место, например, при рассеянии фотонов и нейтронов, представление о «дифференциальной диффузии» должно быть отвергнуто.

[3] Подобный случай встречается, например, при изучении вопроса о рассеянии нейтронов или фотонов в материальных телах.

чиваться в плоскости, проходящей через направление силы, с угловой скоростью $\omega = \alpha M$, где коэффициент α может быть назван «вращательной подвижностью» частиц; этот коэффициент, как нетрудно убедиться с помощью соображений, совершенно аналогичных тем, которые относятся к случаю трансляционного броуновского движения, связан с коэффициентом вращательной диффузии соотношением Эйнштейна

$$\alpha = D/kT. \quad (1a)$$

Эти представления и соотношения могут быть применены к вращательному движению молекул жидкости лишь в случае, если последние достаточно велики. В противном случае представление о дифференциальной самодиффузии должно быть заменено представлением об «интегральной» вращательной или ориентационной диффузии, характеризуемой «крутыми» поворотами молекулярных осей при изменении равновесных ориентаций, около которых они бо́льшую часть времени совершают вращательные качания.

Конечно, такое положение вещей имеет место лишь до тех пор, пока $kT \ll U$. По мере приближения kT к U вращательное движение молекул должно все более и более приближаться к свободному и жидкость, образуемая ими, приобретает все более и более выраженный «газоподобный» характер. Следует подчеркнуть, что с точки зрения трансляционного движения молекул она может при этом оставаться «твердоподобной». Более того, в некоторых случаях, например, по-видимому, у водорода, свободное вращение молекул может происходить, как было отмечено Полингом, даже в кристаллическом состоянии (ср. гл. II, § 5).[4] Напротив, для веществ, способных образовывать жидкие кристаллы, вращательное движение молекул должно сохранять характер вращательных качаний даже при нагревании их намного выше температуры плавления.

При достаточно высоких температурах и небольших давлениях, не препятствующих тепловому расширению жидкостей, вращательное движение молекул в любых жидкостях должно приближаться к свободному вращению. Это обстоятельство должно проявляться в уменьшении вращательной части теплоемкости от 4 до 2 кал./моль в случае двухатомных молекул и от 6 до 3 кал./моль в случае более сложных, совершенно подобно тому как уменьшается от 6 до 3 кал./моль теплоемкость, соответствующая трем степеням свободы поступательного движения центров тяжести, по мере того как это движение с повышением температуры утрачивает колебательный характер.

Заметим, что при этом речь идет о теплоемкости при постоянном объеме; теплоемкость при постоянном давлении в случае многих жидкостей не только не уменьшается, но даже, наоборот, непрерывно увеличивается с повышением температуры, иногда вплоть до критической точки, что

[4] Полинг полагал, что молекулы ортоводорода должны оставаться в состоянии свободного одноквантового вращения даже при $T = 0°K$.

объясняется увеличением их коэффициента расширения и уменьшением модуля сжимаемости при изобарическом нагревании (напомним, что $c_p - c_V = VK\alpha^2$).

Для стержнеобразных молекул (парафины, жидкие кристаллы) или молекул пластинчатой формы (бензол, нафталин и др.) переход от вращательных качаний к свободному вращению, который можно было бы назвать «ориентационным испарением» соответствующего тела, может происходить при различных температурах для различных осей вращения. Например, для парафинов это «ориентационное испарение» должно наступать сначала по продольной оси, где энергия активации сравнительно мала (как следует из явления «ориентационного плавления» кристаллов парафина ниже температуры обычного плавления), а затем уже для поперечных осей.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением веществ с простыми молекулами, обладающими осью симметрии, вращение около которой либо отсутствует вовсе (в случае, например, двухатомных молекул), либо же не играет существенной роли. При этом в первую очередь мы рассмотрим дипольные вещества, молекулы которых обладают постоянным электрическим моментом p в направлении оси симметрии.

Возможность воздействия на такие молекулы однородным электрическим полем E позволяет изучить вопросы, связанные с их взаимной ориентацией и вращательным движением в жидкостях, гораздо более полным образом, чем это можно сделать на основании одних лишь тепловых свойств. Особенный интерес представляют при этом явления электрической поляризации и диэлектрических потерь дипольных жидкостей в быстропеременных электрических полях, так как в таких явлениях обнаруживаются не только равновесные свойства, не зависящие от «ориентационного времени релаксации» τ, но и кинетические свойства, существенным образом зависящие от этого времени.

Прежде чем обращаться к количественному изучению этих свойств, заметим, что в случае больших медленно поворачивающихся молекул электрические колебания с периодом, меньшим, чем время релаксации, должны оказывать на жидкость такое же влияние, как если бы равновесные ориентации молекул при отсутствии внешних сил оставались неизменными; это влияние сводится при таких условиях к малым отклонениям осей молекул от их равновесных направлений, аналогичным упругим смещениям частиц твердого тела под действием внешних сил. Если же период электрических колебаний велик по сравнению с τ, то действие электрического поля должно проявляться в преимущественном повороте равновесных ориентаций в сторону совпадения их с направлением внешнего поля. Последнее обусловливает, следовательно, своего рода «ориентационное течение» жидкости, аналогичное обычному течению под влиянием постоянных или медленно колеблющихся касательных напряжений. Разница заключается лишь в том, что обыкновенное (трансляционное) течение может происхо-

дить неограниченно, тогда как ориентационное ограничивается поворотом молекул максимум на 180°.

Указанное различие между «ориентационно упругим» и «ориентационно текучим» (или «ориентационно вязким») поведением дипольных жидкостей в быстро и медленно колеблющихся электрических полях может, однако, иметь место лишь в случае жидкостей с б о л ь ш и м и медленно поворачивающимися молекулами. Поведение дипольных жидкостей с маленькими круто поворачивающимися молекулами должно оставаться одинаково ориентационно упругим как в быстропеременных, так и в постоянных электрических полях.[5]

§ 2. Поляризация дипольных жидкостей в постоянном электрическом поле (старая и новая теории Дебая)

Согласно старой теории Дебая, представляющей собой перенос на явления электрической поляризации дипольных веществ ланжевеновской теории парамагнетизма, электрический момент единицы объема подобного вещества в постоянном электрическом поле E равен

$$P = P_0 L\left(\frac{pE_e}{kT}\right), \qquad (2)$$

где $P_0 = pn$ — максимальное значение P при «насыщении» (p — момент одной молекулы, n — число молекул в единице объема), а E_e — эффективное электрическое поле, действующее на одну из молекул, причем Дебай предполагает, что оно связано со средним (макроскопическим) полем в жидкости $\mathbf{E}$ формулой Лоренца

$$\mathbf{E}_e = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}; \qquad (2a)$$

$L(x)$ обозначает функцию Ланжевена $\coth x - \frac{1}{x}$, которая при малости x сводится к $\frac{x}{3}$, так что в этом случае

$$P = \frac{p^2 n}{3kT} E_e, \qquad (3)$$

или, согласно (2a),

$$P = \frac{\frac{p^2 n}{3kT}}{1 - \frac{4\pi}{3}\cdot\frac{p^2 n}{kT}} E,$$

[5] Это обстоятельство, как будет подробно указано ниже, не было замечено Дебаем и привело его к ряду противоречий при новейшем развитии его старой теории поляризации дипольных жидкостей.

откуда вытекает следующая хорошо известная формула для диэлектрической постоянной дипольного вещества $\varepsilon = \frac{E + 4\pi P}{E}$:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{9} \cdot \frac{p^2 n}{kT}. \tag{3a}$$

Последние две формулы применимы лишь в области относительно малых значений P, соответствующих слабым электрическим полям (E не более нескольких тысяч вольт на 1 см). При возрастании E начинает сказываться «эффект насыщения», т. е. приближение P к постоянному пределу $P_0 = pn$. Этот эффект выражается в уменьшении диэлектрической постоянной (стремящейся в пределе $E = \infty$ к единице). Если развернуть функцию $L(x)$ в ряд по степеням x и ограничиться первыми двумя членами первого и третьего порядка, то для диэлектрической постоянной получается поправка, пропорциональная E^2 и определяемая следующей формулой:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = -\frac{4\pi}{15} n \frac{p^4}{k^3 T^3} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^4 E^2. \tag{3b}$$

Формулы (3a) и (3b) находятся в отличном количественном согласии с опытными данными для дипольных г а з о в (для которых они сильно упрощаются, так как в этом случае можно отождествить E_e с E, т. е. заменить $\varepsilon + 2$ через 3). При применении их к дипольным жидкостям получается обычно лишь качественное совпадение с опытом (в отношении зависимости ε от температуры и $\Delta\varepsilon$ от T и E). Вместе с тем, однако, обнаруживаются резкие противоречия между значениями электрического момента молекул p, вычисленного по формуле (3a) для одного и того же вещества в газообразном и жидком состоянии, а также между значениями p для одной и той же жидкости, вычисленными по формуле (3a) для слабых полей, с одной стороны, и по формуле (3b) для сильных — с другой.

Так, например, в случае паров воды дипольный момент молекул, вычисленный по формуле (3a) или упрощенной формуле $\varepsilon - 1 = \frac{4\pi}{3} \frac{np^2}{kT}$, оказывается равным $1.84 \cdot 10^{-18}$, тогда как в случае жидкой воды для него по той же формуле (3a) получается значение $0.9 \cdot 10^{-18}$, почти вдвое меньшее предыдущего. Если, далее, последнее значение p подставить в формулу (3b), то при $E = 10^5$ V/см получается $\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = -3.87$, тогда как на опыте относительное уменьшение диэлектрической постоянной воды оказывается в этом случае равным $1.1 \cdot 10^{-3}$, т. е. в три с половиной тысячи раз меньше теоретического.

Если расхождение в значениях p, полученных с помощью формулы (3a) для газообразного и жидкого состояний, можно было бы в принципе объяснить ассоциацией молекул жидкости в «астатические пары» с противоположно направленными моментами, то расхождение между значениями p, полученными для одной и той же жидкости по формулам (3a)

и (3b), представляет собой внутреннее противоречие, свидетельствующее о неправильности исходных представлений старой теории Дебая, приводящих к формуле (2).

Это обстоятельство было отмечено в 1935 г. самим Дебаем, который попытался усовершенствовать свою старую теорию путем более правильного учета взаимодействия между молекулами жидкости.[6] В старой теории учет этого взаимодействия сводился к замене среднего электрического поля E, действующего в жидкости, эффективным полем (2a). Сущность этой замены заключается в том, что молекулы помогают друг другу ориентироваться в направлении внешнего поля E, усиливая, таким образом, ориентирующее действие последнего. При отсутствии внешнего поля их взаимное ориентирующее действие исчезает.

На самом деле, как мы знаем, в этом случае может исчезать лишь взаимное ориентирующее действие молекул в каком-либо преимущественном направлении. При этом, однако, каждая молекула продолжает испытывать со стороны окружающих ее молекул мощное ориентирующее действие, приводящее к тому, что ее вращательное движение сводится по большей части к вращательным качаниям малой амплитуды около некоторой временной равновесной ориентации. Среднее значение ориентирующего ее «внутреннего», или «локального», поля F, обусловленного окружающими молекулами, должно быть при этом настолько велико, чтобы произведение pF было больше (и даже значительно больше) kT. Принимая во внимание, что F должно быть равно по порядку величины $\frac{p}{r^3}$, где r — расстояние между соседними молекулами ($\approx 2 \cdot 10^{-8}$ см), т. е. $\frac{10^{-18}}{10^{-23}} = 10^5$ ед. CGSE (или $3 \cdot 10^7$ V/см), мы видим, что $pF \approx 10^{-13}$, т. е. примерно в 10 раз больше kT (при комнатных температурах).

Мы видим, таким образом, что даже при пренебрежении всеми другими взаимно ориентирующими влияниями, не сводящимися к взаимодействию между дипольными моментами, молекулы дипольной жидкости не могут свободно поворачиваться, как это имеет место в газовой фазе, но колеблются относительно определенных равновесных ориентаций. Поскольку мы интересуемся влиянием внешних полей постоянной амплитуды и неизменного направления, тот факт, что эти ориентации сохраняются ограниченное время, не должен нас интересовать, при условии, что τ значительно превосходит период колебаний τ_0.

Так как самые сильные внешние поля, которыми мы располагаем, чрезвычайно малы в сравнении с внутренним полем, действие их должно сводиться, по Дебаю, к незначительному повороту равновесной ориентации, определяемой направлением $\mathbf{F}$, в сторону внешнего поля $\mathbf{E}$, или, точнее, $\mathbf{E}_e$, так что новая равновесная ориентация совпадает с направлением результирующего поля $\mathbf{F}' = \mathbf{F} + \mathbf{E}_e$. Эти маленькие повороты молекул (или,

---

[6] P. Debye, Phys. Z., 36, 100, 193, 1935.

вернее, их равновесных ориентаций) в сторону **E** и ответственны за поляризацию тела, обусловленную внешним полем.

Отсюда ясно, что в своей новой теории Дебай трактует всякую дипольную жидкость как «ориентационно упругое» (или «ориентационно твердое») тело, совершенно не учитывая возможности эффектов «ориентационной текучести» или «вязкости». Из его представлений о затрудненном вращательном движении молекул, воспроизводящих схематическим образом представления, развитые нами в предыдущем параграфе, исключение этой возможности отнюдь не следует. Более того, в теории поляризации дипольных жидкостей в переменных электрических полях, развитой в 1912 г., Дебай трактовал все дипольные жидкости как «ориентационно текучие» тела, совершенно не считаясь с возможностью «ориентационно упругих» эффектов. Попытка чисто внешним образом объединить эти эффекты, предпринятая им совместно с Раммом в 1937 г.[7] опять-таки для любых дипольных жидкостей, является, как мы увидим ниже, внутренне противоречивой и приводит к неправильным результатам.

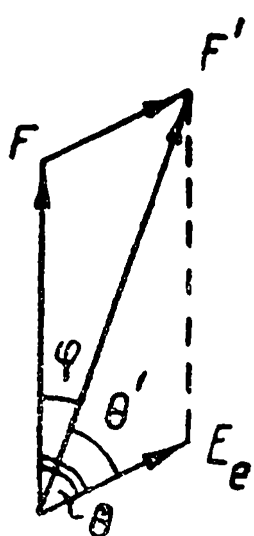


Рис. 37.

Как было указано в предыдущем параграфе, представление Дебая об отсутствии иных эффектов, кроме ориентационно упругих, применимо к жидкостям с маленькими молекулми, а представление об отсутствии иных эффектов, кроме ориентационно вязких, — к жидкостям с большими молекулами. В последнем случае, как будет подробнее показано ниже, остается в силе старая теория Дебая (с рядом исправлений, не связанных с ориентационно упругими эффектами). Что же касается новой теории Дебая, основанной на учете одних лишь ориентационно упругих эффектов, то она может применяться только к дипольным жидкостям с маленькими молекулами, не способными к дифференциальной вращательной диффузии.

Для лучшего понимания сущности дела мы дадим сначала упрощенную формулировку новой теории Дебая,[8] справедливую в случае малости pE в сравнении с kT и kT в сравнении с pF. В этом случае можно, в первом приближении, пренебречь тепловыми вращательными качаниями диполей и считать, что все они устанавливаются вдоль результирующего поля

$$\mathbf{F}' = \mathbf{F} + \mathbf{E}_e,$$

где $\mathbf{E}_e$ мы будем по-прежнему связывать со средним полем **E** соотношением Лоренца (учитывая тем самым ту часть взаимного ориентационного эффекта молекул, которая связана с преимущественной ориентацией их в направлении среднего поля **E**).

Обозначим через θ, θ' и φ углы между векторами ($\mathbf{E}_e$, $\mathbf{F}$), ($\mathbf{E}_e$, $\mathbf{F}'$) и ($\mathbf{F}$, $\mathbf{F}'$) (рис. 37).

---

[7] P. Debye und W. Ramm, Ann. Phys., 28, 28, 1937.

[8] Я. И. Френкель, Acta Physicochimica URSS, 4, 341, 1936.

Условие равенства вращательных моментов, действующих на равновесно ориентированный диполь со стороны полей **F** и $\mathbf{E}_e$, выражается уравнением

$$E_e \sin\theta' = F \sin\varphi, \tag{4}$$

причем

$$\sin\theta' = \sin\theta\cos\varphi - \cos\theta\sin\varphi,$$

$$\cos\theta' = \cos\theta\cos\varphi + \sin\theta\sin\varphi.$$

Ограничиваясь величинами первого порядка малости относительно $\frac{E_e}{F}$, можно заменить в уравнении (4) θ' через θ, что дает

$$\sin\varphi = \frac{E_e}{F}\sin\theta \tag{4a}$$

и далее

$$\cos\theta' = \cos\theta + \frac{E_e}{F}\sin^2\theta. \tag{4b}$$

Поляризация тела P может быть получена умножением числа частиц в единице объема n на среднее значение проекции момента одной из них на направление поля **E** (или, что то же самое, $\mathbf{E}_e$), т. е. $p\cos\theta'$. При вычислении этого среднего значения мы можем считать все ориентации вектора **F** относительно вектора $\mathbf{E}_e$ равновероятными.[9] Это дает

$$\overline{\cos\theta} = 0, \quad \overline{\cos^2\theta} = \frac{1}{3}, \quad \overline{\sin^2\theta} = \frac{2}{3}$$

и, следовательно,

$$p\,\overline{\cos\theta'} = \frac{2}{3}\cdot\frac{pE_e}{kT}$$

или

$$P = \frac{2}{3}\cdot\frac{np}{F}E_e. \tag{5}$$

Эта формула заменяет формулу (3) старой теории Дебая. Заметим, что она получается из последней заменой kT на $\frac{1}{2}pF$, т. е. умножением на $\frac{2kT}{pF}$.

Учтем теперь тепловые качания молекул около равновесных ориентаций. Обозначим через δ угол между векторами $\mathbf{F}'$ и моментом **p** качающегося диполя.[10] Проекция **p** на направление $\mathbf{E}_e$ равна

$$p\cos(\theta' - \delta) = p(\cos\theta'\cos\delta + \sin\theta'\sin\delta).$$

[9] Согласно А. И. Ансельму (Acta Physicochimica URSS, 19, 400, 1944), это предположение не может считаться обоснованным и может привести к ошибочным результатам.

[10] Для простоты мы предполагаем, что колебания происходят в плоскости векторов **F** и **E**.

Статистическое среднее $\sin\delta$ равно нулю. Для малых тепловых колебаний имеем далее $\overline{\cos\delta}=1-\frac{\delta^2}{2}$. Так как $pF'(1-\cos\delta)\approx pF'\frac{\delta^2}{2}$ представляет собой потенциальную энергию диполя, статистическое среднее которой для линейного осциллятора равно $\frac{1}{2}kT$, пренебрегая различием между F и F', получаем

$$\frac{\overline{\delta^2}}{2}=\frac{kT}{2pF}$$

и, следовательно,

$$\overline{p_E}=\overline{p\cos\theta'\cos\delta}=\overline{p\cos\theta'}\,\overline{\cos\delta}=\frac{2}{3}p\frac{E_e}{F}\left(1-\frac{kT}{2pF}\right),$$

т. е.

$$p=\frac{2}{3}np\frac{1}{F}\left(1-\frac{kT}{2pF}\right)E_e. \tag{5a}$$

Согласно этой формуле, а также и формуле (2а) старой теории Дебая, поляризация дипольной жидкости убывает с повышением температуры, причем в не слишком широком интервале температур, доступных исследованию, обе формулы оказываются приблизительно эквивалентными.

Если в формулу (5) или (5а) подставить значение $p=1.84\cdot10^{-18}$ для молекул воды, вытекающее из применения формулы (2а) к водяному пару, то, согласно формуле

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{8\pi}{9}\cdot\frac{np}{F}\left(1-\frac{kT}{2pF}\right), \tag{5b}$$

которая получается из (5а) и (2а) таким же образом, как (3а) получается из (3) и (2а), при комнатных температурах, когда диэлектрическая постоянная жидкой воды равна 81, kT оказывается примерно в 10 раз меньше pF, в согласии со сделанной выше приближенной оценкой.

Переходя к точной формулировке новой теории Дебая, заметим прежде всего, что

$$F'=(F^2+E_e^2+2E_eF\cos\theta)^{\frac{1}{2}},$$

т. е. с точностью до величин первого порядка малости относительно $\frac{E_e}{F}$

$$F'=F\left(1-\frac{E_e}{F}\cos\theta\right).$$

Введем обозначения

$$a=\frac{pF}{kT},\quad a'=\frac{pF'}{kT}$$

и разложим функцию Ланжевена $L(a')$ в ряд по степеням $\frac{E_e}{F}$:

$$L(a') = L\left[a\left(1 + \frac{E_e}{F}\cos\theta\right)\right] = L(a) + \frac{dL}{da}\frac{aE_e}{F}\cos\theta.$$

Произведение $pL(a')$ представляет собой среднее значение проекции момента молекулы в направлении $\mathbf{F}'$. Для того чтобы получить среднее значение этой проекции в направлении $\mathbf{E}_e$, мы должны умножить $L(a')$ на $\cos\theta'$ и усреднить по всем значениям θ (в предположении равной вероятности различных направлений $\mathbf{F}'$, так же как и раньше). Пользуясь формулой (4b), получаем

$$\overline{L(a')\cos\theta'} = L(a)\frac{E_e}{F}\overline{\sin^2\theta} + \frac{dL}{da}a\frac{E_e}{F}\overline{\cos^2\theta} =$$

$$= \frac{E_e}{3F}\left[2L(a) + a\frac{dL}{da}\right] = \frac{E_e}{3F}a(1 - L^2),$$

так как, по определению $L(a)$,

$$\frac{dL}{da} = 1 - \frac{2L}{a} - L^2.$$

Таким образом,

$$p = n\overline{p_E} = \frac{np^2}{3kT}E_e(1 - L^2). \qquad (6)$$

Эта формула, выведенная Дебаем в 1937 г., может быть получена из его старой формулы (3) умножением последней на $1 - L^2$. Это и есть поправочный множитель новой теории Дебая для линейного (относительно E_e) члена в выражении для ориентационной поляризации. Так как $1 - L^2 < 1$, локальное поле уменьшает ориентационную поляризацию жидкости, и притом тем сильнее, чем больше отношение $\frac{pF}{kT}$. С точки зрения старой теории Дебая это соответствует уменьшению дипольного момента молекул жидкости по сравнению с дипольным моментом тех же молекул в газообразном состоянии согласно соотношению $p_{жидк} = p_{газ}\sqrt{1 - L^2}$. Заметим, что при $\frac{pF}{kT} \gg 1$ $L\left(\frac{pF}{kT}\right)$ сводится к $1 - \frac{kT}{pF}$, а $1 - L^2$ — к $\frac{2kT}{pF}$. Формула (6) переходит при этом в приближенную формулу (5). Если учесть квадратичный член в выражении $1 - L^2 \cong \frac{2kT}{pF} - \left(\frac{kT}{pF}\right)^2$, то формула (6) переходит в (5a).

Для учета эффекта насыщения необходимо проделать предыдущие расчеты с точностью до величины следующего (третьего) порядка относительно $\frac{E_e}{F}$.

Мы имеем при этом из (4), полагая для краткости $\frac{E_e}{F}=\varkappa$,

$$\sin\varphi=\varkappa\sin\theta-\varkappa^2\sin\theta\cos\theta+\varkappa^3\sin\theta\left(\cos^2\theta-\frac{1}{2}\sin^2\theta\right),$$

$$\cos\varphi=1-\frac{\varkappa^2}{2}\sin^2\theta+\varkappa^3\sin^2\theta\cos\theta,$$

$$\cos\theta'=\cos\theta+\varkappa\sin^2\theta-\frac{3}{2}\varkappa^2\sin^2\theta\cos\theta+\varkappa^3\sin^2\theta\left(2\cos^2\theta-\frac{1}{2}\sin^2\theta\right);$$

далее, согласно формуле

$$F'=(F^2+E_e^2+2FE_e\cos\theta)^{\frac{1}{2}},$$

$$F'=F\left(1+\varkappa\cos\theta+\frac{1}{2}\varkappa^2\sin^2\theta-\varkappa^3\cos\theta\sin^2\theta\right).$$

Таким образом,

$$L(a')=L(a)+\frac{dL}{da}a\varkappa\cos\theta+\varkappa^2\left[\frac{1}{2}\cdot\frac{d^2L}{da^2}a^2\cos^2\theta+\frac{1}{2}\cdot\frac{dL}{da}a\sin^2\theta\right]+$$
$$+\varkappa^3\left[-\frac{1}{2}\cdot\frac{dL}{da}a\cos\theta\sin^2\theta+\frac{1}{2}\cdot\frac{d^2L}{da^2}a^2\cos\theta\sin^2\theta+\frac{1}{6}\cdot\frac{d^3L}{da^3}a^3\cos^3\theta\right].$$

Пользуясь этими выражениями, получаем после несложных, но довольно кропотливых вычислений [11]

$$P=\frac{n}{3}p\left(\frac{pE_a}{kT}\right)R(a)-\frac{np}{45}\left(\frac{pE_e}{kT}\right)^3R^*(a), \tag{6a}$$

где $R(a)=1-L^2$, а $R^*(a)$ — поправочный множитель для второго члена в выражении P по старой теории Дебая, равный

$$R^*(a)=3\left[1-4L^2+3L^4+\frac{4L}{a}(2L^2-1)+6\frac{L^2}{a^2}\right].$$

Введение его устраняет при одном и том же значении $\frac{pE}{kT}$ (равном 10 в случае воды при комнатной температуре) расхождение между значениями p, которые получаются из первого (линейного) и второго (кубического) членов соответствующей формулы старой теории Дебая [в которую переходит (6а) при $\frac{pF}{kT}=0$, т. е. $R=R^*=1$].

[11] См. статью Я. И. Френкеля и А. И. Губанова (Усп. физ. наук, 24, 69, 1940), где эти вычисления даны в развернутом виде.

§ 3. Поляризация дипольных жидкостей в постоянном электрическом поле (теория Онзагера)

Поскольку новая теория Дебая, так же как и старая, базируется на формуле Лоренца (2а), определяющей соотношение между средним и эффективным полем, она приводит к уравнению одного и того же вида для диэлектрической постоянной в случае слабых полей, а именно

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4\pi}{3}n\alpha, \tag{7}$$

где α — поляризуемость жидкости, отнесенная к одной молекуле, т. е. отношение среднего момента $\overline{p_E}$, приобретаемого ею под действием эффективного поля E_e в направлении последнего, к величине этого поля.

Формула (7) приводит к одной существенной трудности. А именно: левая сторона ее не может, очевидно, превысить значения 1, соответствующего $\varepsilon=\infty$, тогда как правая в принципе ничем не ограничена. Трудность эта отчасти обусловливается тем, что формула (7) представляет собой результат приближения, основанного на предположении о малости эффективного поля E_e (так как только в этом случае величину $\overline{p_E}$ можно считать пропорциональной E_e), между тем как в случае $\varepsilon\to\infty$ эффективное поле E_e стремится к бесконечности вместе с $P=n\overline{p_E}$ при конечных значениях среднего поля E.

Таким образом, к случаю очень больших значений ε формула (7), строго говоря, неприменима. Тем не менее она предусматривает принципиальную возможность аномально больших значений начальной электрической восприимчивости жидкостей (а также и твердых тел) в очень слабых электрических полях E и может применяться до тех пор, пока ε сохраняет конечное значение.

В случае дипольных жидкостей старая теория Дебая дает

$$\alpha=\frac{p^2}{3kT},$$

так что при понижении T диэлектрическая постоянная стремится к бесконечности. [Правда, еще раньше жидкость затвердевает, а к твердым (кристаллическим) телам старая теория Дебая заведомо неприменима]. Это явление в случае дипольных жидкостей до настоящего времени не наблюдалось.[12] Подобным же образом неизвестны и жидкости, которые обнаруживали бы явления спонтанной электрической поляризации (аналогичной спонтанному намагничиванию ферромагнитных тел), тогда как, согласно старой теории Дебая, эти явления должны были бы довольно часто встречаться.

[12] Максимальное значение ε для HCN равно 120. Аномальное поведение кристаллов сегнетовой соли вызывается особыми причинами и не может быть распространено на случай обычных дипольных веществ.

С указанной трудностью — аномально большой начальной восприимчивостью жидкостей при низких температурах (фактически не наблюдаемой на опыте) — связана другая трудность старой теории Дебая, выражающаяся в принципиальной возможности существования спонтанной электрической поляризации, не вызываемой внешним полем, но обусловленной взаимным ориентирующим действием самих молекул. В самом деле, полагая в формуле (2) $E_e = \frac{4\pi}{3} P$, согласно (2а) получаем уравнение

$$\xi = L(\gamma\xi), \tag{7a}$$

где $\xi = \frac{P}{P_0}$, а $\gamma = \frac{4\pi}{3}\frac{np^2}{kT}$, совпадающее с уравнением (25) гл. II для степени ориентации в дипольном кристалле в зависимости от температуры или для величины спонтанного (остаточного) намагничивания в теории Ланжевена—Вейсса. Температура Кюри, ниже которой эта спонтанная электрическая поляризация оказывается возможной, $T_c = \frac{4\pi}{9}\frac{np^2}{k}$. Полагая здесь $n = 10^{22}$, $p = 10^{-18}$, $k = 10^{-16}$, получаем $T_c \approx 100°$K.

Первая из отмеченных трудностей сохраняется и в новой теории Дебая. Полагая, например, $R = 2\frac{kT}{pF}$, т. е. $\alpha = \frac{2}{3}\frac{p}{F}$, и замечая, что $F \approx \frac{p}{r^3} \approx pn$ (поскольку r^3 приблизительно равно объему жидкости, приходящемуся на одну молекулу), мы видим, что

$$\frac{4\pi}{3}\alpha n = \frac{8\pi}{9} r^3 n \approx 1,$$

что, согласно (7), соответствует условию $\varepsilon \to \infty$. Поэтому практически все дипольные жидкости должны обладать чрезвычайно высокой восприимчивостью в слабых электрических полях.

Мы видим, таким образом, что ревизия старой теории Дебая не может быть исчерпана учетом взаимной ориентации молекул, характеризуемой беспорядочно ориентированным внутренним полем F. Необходимо дальнейшее исправление ее в том пункте, который относится к усилению ориентирующего действия внешнего поля взаимной ориентацией молекул и который характеризуется формулой Лоренца (2а) для эффективного поля.

Это исправление старой теории Дебая было выполнено (в 1936 г.) Онзагером,[13] который, оставив без рассмотрения сложности, обусловленные локальным полем Дебая, получил новое выражение для эффективного поля в случае дипольных жидкостей, существенно отличное от выражения Лоренца.

Сущность теории Онзагера заключается в разложении эффективного поля $\mathbf{E}_e$ на две составные части по следующей схеме.

---

[13] L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1886, 1936.

Первая часть G представляет собой поле, которое получалось бы в шаровой полости, содержащей рассматриваемую молекулу, если бы последняя была удалена из полости, при условии неизменности поля (и поляризации) на больших расстояниях (в непосредственной близости к полости поле должно при этом измениться и, в частности, утратить свою однородность).

Вторая часть эффективного поля **R** представляет собой то поле, которое обусловливается поляризацией среды при внесении рассматриваемой молекулы в занимаемую ею полость (точнее, ее момента в центр последней). Это поле Онзагер называет реактивным, так как оно характеризует действие, производимое молекулой на самое себя через посредство окружающей среды.[14]

Таким образом, согласно Онзагеру,

$$\mathbf{E}_e = \mathbf{G} + \mathbf{R}. \tag{8}$$

Обозначим потенциал реактивного поля через ψ ($\mathbf{R} = -\nabla\psi$) и определим его таким образом:

1) чтобы он удовлетворял уравнению Лапласа $\nabla^2\psi = 0$ как вне полости ($r > a$, a — радиус полости), так и внутри нее ($r < a$);

2) чтобы при $r \to 0$, т. е. вблизи центра полости, он сводился к выражению $\psi = \frac{p\cos\theta}{r^2}$, соответствующему точечному диполю;

3) чтобы на поверхности полости выполнялись граничные условия

$$\psi_{r=a-0} = \psi_{r=a+0}, \quad \left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{r=a-0} = \varepsilon\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_{r=a-0}.$$

Эти условия соответствуют представлению о молекуле как о точечном диполе, окруженном сферой радиуса a с диэлектрической постоянной 1; вместе с тем предполагается, что поведение жидкости в непосредственной близости к полости может быть охарактеризовано (искомой) макроскопической диэлектрической постоянной ε.

Решение рассматриваемой задачи выражается формулами

$$\left.\begin{aligned} \psi &= p\frac{\cos\theta}{r^2} - Rr\cos\theta \quad (r < a), \\ \psi &= p^*\frac{\cos\theta}{\varepsilon r^2} \qquad\qquad\quad (r > a), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

где вектор

$$\mathbf{p}^* = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\mathbf{p} \tag{9a}$$

---

[14] Аналогичным «реактивным» полем является поле, создаваемое электрическим изображением точечного заряда в проводящей плоскости.

может быть определен как «внешний» момент диполя, помещенного в центре сферической полости (с учетом поляризации окружающей среды) и

$$\mathbf{R} = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\mathbf{p}}{a^3}. \tag{9b}$$

Определим теперь изменение однородного среднего поля $\mathbf{E}$, обусловленное присутствием сферической полости, которая получается при удалении рассматриваемой молекулы. Математически эта задача совершенно эквивалентна расчету реактивного поля; при этом необходимо лишь ввести условие

$$\psi(r, \theta) \to -Er\cos\theta \quad \text{при} \quad r \to \infty,$$

означающее, что вдали от полости поле остается неизменным $\left(\text{вместо прежнего условия } \psi \to p\frac{\cos\theta}{r^2} \text{ при } r \to 0\right)$.

Решение рассматриваемой задачи имеет вид

$$\left.\begin{aligned} \psi &= -Er\cos\theta - \frac{p'}{r^2}\cos\theta \quad (r > a), \\ \psi &= -Gr\cos\theta \qquad\qquad\quad\; (r < a), \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

где вектор

$$\mathbf{p}' = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} a^3 \mathbf{E} \tag{10a}$$

представляет собой электрический момент полости (обусловленный связанными зарядами, которые покрывают ее поверхность), а

$$\mathbf{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E} - \tag{10b}$$

результирующее однородное поле, которое возникает в ней при заданном макроскопическом поле.

Полное поле, действующее на сферическую молекулу в поляризованном диэлектрике, равно, следовательно,

$$\mathbf{E}_e = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\mathbf{p}}{a^3}. \tag{11}$$

«Поле полости» $\mathbf{G}$ по направлению совпадает с направлением среднего (макроскопического) поля $\mathbf{E}$. Среднее по времени или среднее статистическое (для различных молекул) реактивного поля $\mathbf{R}$ также совпадает с $\mathbf{E}$, т. е. с направлением преимущественной ориентации диполей. В теории Дебая (как старой, так и новой) молчаливо предполагается, что ориентирующее действие определяется с р е д н и м значением полного поля, действующего на молекулу:

$$\bar{\mathbf{E}}_e = \bar{\mathbf{G}} + \bar{\mathbf{R}}. \tag{11a}$$

Это, однако, неверно. Реактивное поле **R** по направлению всегда совпадает с направлением электрического момента молекулы и, следовательно, не может оказывать на него ориентирующего действия. Приписывание среднему значению $\bar{\mathbf{R}}$ ориентирующего действия является результатом неправильного усреднения. В действительности нужно сначала вычислить вращательный момент, который испытывает молекула, а затем уже производить усреднение; при этом оказывается, что ориентирующее действие производит только поле полости **G**.

Вращательный момент, испытываемый молекулой в поле $\mathbf{E}_e$,

$$\mathbf{M} = \mathbf{p} \times \mathbf{E}_e = \mathbf{p} \times \mathbf{G} = \mathbf{p}^* \times \mathbf{E}$$

[ср. формулу (9а)]. Отсюда следует, что та часть потенциальной энергии молекулы в поле **E**, которая связана с испытываемым ею ориентирующим действием U, равна $-Ep^* \cos\theta = -Gp\cos\theta$.

Таким образом, поляризация жидкости, имеющая место в макроскопическом поле **E**, может быть вычислена по формуле (2), если заменить в ней E_e через G. Мы имеем, следовательно,

$$P = P_0 L\left(\frac{Gp}{kT}\right) \tag{12}$$

или, в случае слабых полей,

$$P = \frac{\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{np^2}{kT} E. \tag{12а}$$

Этой формуле соответствует следующее уравнение для диэлектрической постоянной ε:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon} = \frac{4\pi}{9} \cdot \frac{np^2}{kT}, \tag{13}$$

заменяющее уравнение (3а) [или (7)] Клаузиуса—Мосотти (или Лорентц—Лоренца). Согласно уравнению (13), диэлектрическая постоянная монотонно возрастает с возрастанием $\frac{np^2}{kT}$, но остается конечной при конечных значениях этой величины.

При очень больших значениях ее мы получаем следующее приближенное выражение для диэлектрической постоянной:

$$\varepsilon \approx \frac{2\pi np^2}{kT}. \tag{13а}$$

Мы предполагали до сих пор при изложении как теории Дебая, так и теории Онзагера, что поляризация жидкости обусловливается исключительно ориентацией молекул, обладающих электрическими моментами постоянной величины. В действительности к этой ориентационной поляризации всегда присоединяется «упругая» поляризация, обусловленная изменением момента молекул под действием электрического поля и сводящаяся

в основном к деформации электронных оболочек (и лишь в очень незначительной степени — к изменению расстояний между ядрами).

Поскольку теория Дебая не проводит никакого различия между ориентационной и упругой поляризациями в отношении величины эффективного поля, она приводит в случае слабых полей при учете обеих частей поляризации к тому же уравнению (7) для результирующей диэлектрической постоянной, которое получается при учете одной из них, причем в общем случае коэффициент поляризуемости α складывается из ориентационной части $\frac{p^2}{3kT}$ $\left(\text{или } \frac{2}{3}\frac{p}{F}\right)$ и упругой части α_0, не зависящей от температуры. Совершенно иначе обстоит дело в теории Онзагера.

В частном случае отсутствия ориентационного эффекта момент $\mathbf{p}$ в формуле (11) можно отождествить с «индуцированным», или упругим, моментом $\alpha_0\mathbf{E}_e$. При этом статистическое усреднение становится излишним ввиду того что этот момент всегда совпадает по направлению с направлением поля $\mathbf{E}_e$, а следовательно, и $\mathbf{E}$. Поэтому в рассматриваемом случае (11) оказывается эквивалентной формуле (11а). Заменяя $\mathbf{p} = \bar{\mathbf{p}}$ через $\frac{\mathbf{P}}{n}$ и полагая

$$\frac{4\pi}{3} a^3 n = 1 \tag{14}$$

(т. е. отождествляя объем полости с объемом, приходящимся в среднем на одну молекулу жидкости), мы можем переписать уравнение (11) в виде

$$\mathbf{E}_e = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}\mathbf{E} + \frac{2(\varepsilon-1)}{2\varepsilon+1}\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}. \tag{14a}$$

Нетрудно убедиться, что это уравнение совершенно эквивалентно уравнению Лоренца $\mathbf{E}_e = \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$. В самом деле, полагая в (14а) $4\pi\mathbf{P} = (\varepsilon - 1)\mathbf{E}$, получаем

$$\mathbf{E}_e = \frac{1}{2\varepsilon+1}\left[3\varepsilon + \frac{2}{3}(\varepsilon-1)^2\right]\mathbf{E} = \frac{2\varepsilon^2+5\varepsilon+2}{3(2\varepsilon+1)}\mathbf{E},$$

т. е.

$$\mathbf{E}_e = \frac{\varepsilon+2}{3}\mathbf{E}, \tag{15}$$

так как

$$2\varepsilon^2 + 5\varepsilon + 2 = (2\varepsilon+1)(\varepsilon+2).$$

Тот же самый результат получается при подстановке выражения $(\varepsilon - 1)\mathbf{E}$ для $4\pi\mathbf{P}$ в уравнение Лоренца.

Заметим, что из формулы (15) в связи с соотношением

$$n\alpha_0 E_e = P = \frac{\varepsilon-1}{4\pi}E$$

вытекает следующее выражение для коэффициента поляризуемости α_0:

$$\alpha_0 = \frac{3}{4\pi n} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \tag{15a}$$

или, в связи с (14),

$$\alpha_0 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} a^3. \tag{15b}$$

Это соотношение было выведено еще Мосотти и Клаузиусом, исходившими из представления о молекулах как о проводящих шариках.

В общем случае наличия как упругого, так и ориентационного эффекта в формуле (11) следует прибавить к постоянному (по величине) моменту молекул $\mathbf{p}$ дополнительный момент $\Delta\mathbf{p} = \alpha_0 \mathbf{E}_e$, индуцированный полем. Эффективное значение этого поля отлично как от величины $\frac{\varepsilon + 2}{3} E$, соответствующей теории Лоренца, так и от величины $G = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E$, соответствующей специальному случаю ($\alpha_0 = 0$) теории Онзагера. Пользуясь соотношением (15b), в котором ε следует заменить величиной ε_0, получаем вместо формулы (11)

$$\mathbf{E}_e \left[1 - \frac{2(\varepsilon - 1)(\varepsilon_0 - 1)}{(2\varepsilon + 1)(\varepsilon_0 + 2)} \right] = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \frac{\mathbf{p}}{a^3},$$

откуда следует:

$$\mathbf{E}_e = \left[1 + \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_0} \right] \mathbf{E} + \frac{2(\varepsilon - 1)(\varepsilon_0 + 2)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_0)} \frac{\mathbf{p}}{a^3}. \tag{16}$$

Заметим, что при $\mathbf{p} = 0$ и $\varepsilon = \varepsilon_0$ эта формула сводится к (15).

Для результирующего момента молекулы $\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}$ получается выражение

$$\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p} = \mathbf{p} + \frac{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)}{2\varepsilon + \varepsilon_0} \alpha_0 \mathbf{E} = \frac{(\varepsilon_0 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_0)} \mathbf{p} + \frac{\varepsilon(\varepsilon_0 - 1)}{2\varepsilon + \varepsilon_0} a^3 \mathbf{E}. \tag{16a}$$

Момент вращательного усилия, испытываемого молекулой, может быть при этом представлен в виде

$$\mathbf{M} = (\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}) \times \mathbf{E}_e = (\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}) \times \mathbf{G} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} (\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}) \times \mathbf{E}$$

или, согласно (16a),

$$\mathbf{M} = \mu \mathbf{p} \times \mathbf{G} = \mu^* \mathbf{p} \times \mathbf{E}, \tag{17}$$

где

$$\mu = \frac{(\varepsilon_0 + 2)(2\varepsilon + 1)}{3(2\varepsilon + \varepsilon_0)} \tag{17a}$$

и

$$\mu^* = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\mu. \tag{17b}$$

Величина $\mu\mathbf{p}$ представляет собой сумму собственного момента молекулы $\mathbf{p}$ и момента, создаваемого упругой поляризацией в реактивном поле. По направлению он всегда совпадает с $\mathbf{p}$; поэтому действие реактивного поля сводится (при наличии упругой поляризуемости) к увеличению собственного момента молекул $\mathbf{p}$ до значения $\mu\mathbf{p}$. Вектор $\mu^*\mathbf{p}$ представляет собой эффективный дипольный момент, характеризующий действие молекулы вне занимаемой ею сферической полости; отношение его к $\mu\mathbf{p}$ равно отношению поля полости $\mathbf{G}$ к среднему полю в диэлектрике $\mathbf{E}$. Следует иметь в виду, что полный момент молекулы $\mathbf{p} + \Delta\mathbf{p}$ включает не только ту часть упругой поляризации, которая обусловлена реактивным полем $\mathbf{R}$, но также и ту часть, которая обусловлена полем полости $\mathbf{G}$ (направление которого, вообще говоря, отлично от направления $\mathbf{p}$).

Выражению (17) для вращательного момента соответствует потенциальная энергия $U = -\mu^* pE \cos\theta$. Таким образом, ориентационная часть поляризации может быть вычислена по формуле (2), если заменить в ней p через μp и положить $E_e = \frac{\mu^*}{\mu} E = \frac{2\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E$. В случае слабых полей эта ориентационная часть оказывается равной

$$\mu\mu^* \frac{np^2}{3kT}\mathbf{E} = \frac{\varepsilon}{2\varepsilon + 1}\mu^2 \frac{np^2}{kT}\mathbf{E}.$$

Впрочем, разделение поляризации на ориентационную и упругую части в общем случае принципиально невозможно. Общая поляризация оказывается при этом равной

$$\mathbf{P} = n\left[\mu\mu^* \frac{p^2}{3kT} + \frac{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)}{2\varepsilon + \varepsilon_0}\alpha_0\right]\mathbf{E}. \tag{18}$$

Отсюда получается следующее уравнение для диэлектрической постоянной ε:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)(2\varepsilon + 1)}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_0} = 4\pi n \frac{\mu\mu^* p^2}{3kT},$$

или, согласно (17a) и (17b),

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)(2\varepsilon + \varepsilon_0)}{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)^2} = \frac{4\pi n p^2}{9kT}. \tag{18a}$$

Эта формула представляет собой обобщение формулы (13). При больших значениях ε она сводится к

$$\varepsilon = \frac{2\pi n p^2}{9kT}(\varepsilon_0 + 2)^2. \tag{18b}$$

С другой стороны, если $\varepsilon - \varepsilon_0 \approx \varepsilon_0$, то уравнение (18a) принимает форму

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{4\pi np^2(\varepsilon_0+2)^2}{27kT}.$$

Отсюда следует, что в случае слабо полярных жидкостей теория Онзагера мало отличается от старой теории Лоренца—Дебая.

В своей работе Онзагер ограничивается формулой, содержащей лишь члены, пропорциональные E, т. е. не учитывает эффекта насыщения. Ограничиваясь при учете эффекта насыщения вторым членом разложения L в ряд $\left(\text{т. е. членом третьего порядка относительно } \frac{\mu^* pE}{kT}\right)$, получаем

$$P = n\left[\frac{\mu\mu^* p^2}{3kT} - \frac{\mu\mu^{*3} p^4 E^2}{45(kT)^3} + \frac{\varepsilon(\varepsilon_0+2)}{2\varepsilon+\varepsilon_0}\right]\mathbf{E}. \tag{19}$$

При этом формула (18a) заменяется следующей:

$$\frac{(\varepsilon-\varepsilon_0)(2\varepsilon+\varepsilon_0)}{(\varepsilon_0+2)^2\varepsilon} = \frac{4\pi np^2}{9kT}\left\{1 - \frac{1}{15}\left[\frac{\varepsilon(\varepsilon_0+2)}{2\varepsilon+\varepsilon_0}\cdot\frac{pE}{kT}\right]^2\right\}. \tag{19a}$$

Теория Онзагера находится в хорошем согласии с опытными данными в случае слабо полярных жидкостей. В случае же сильно полярных жидкостей она приводит к слишком малым значениям диэлектрической постоянной. Так, например, диэлектрическая постоянная воды, по теории Онзагера, оказывается равной 31 вместо 81.

В теории Дебая — как старой, так и новой — эффективное поле, действующее на молекулу, отождествляется с полем Лоренца, т. е. вовсе не принимаются во внимание изложенные выше соображения Онзагера.[15] С другой стороны, в теории Онзагера совершенно не учитывается локальное поле Дебая. Представляется естественным объединить обе теории путем замены лоренцовского поля $\mathbf{E}_e - \mathbf{E} + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$ онзагеровским «полем полости» $\mathbf{G}$ и собственного дипольного момента молекулы $\mathbf{p}$ моментом $\mu\mathbf{p}$, учитывающим влияние реактивного поля (при наличии упругой поляризуемости).

Проводя расчет в первом приближении, получаем

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon}{2\varepsilon+1}\cdot\frac{\mu^2 p^2 \mathbf{E}}{kT}\left[1 - L^2\left(\frac{\mu pF}{kT}\right)\right]. \tag{20}$$

Эта формула представляет собой обобщение формулы Дебая (6), с одной стороны, и формулы Онзагера (18) — с другой (без второго члена, выражающего непосредственный эффект упругой поляризации).

[15] Несмотря на то, что последние работы Дебая по этому вопросу опубликованы после появления теории Онзагера.

Формула Онзагера (18а) при учете дебаевской поправки на локальное поле принимает при этом следующий вид:

$$\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)(2\varepsilon + \varepsilon_0)}{\varepsilon(\varepsilon_0 + 2)^2} = \frac{4\pi n p^2}{9kT}\left[1 - L^2\left(\frac{\mu p F}{kT}\right)\right]. \tag{20a}$$

Комбинирование теории Онзагера с дебаевской теорией локального поля наталкивается на следующее затруднение. Поправка на локальное поле (при $pF \gg kT$) приводит, как мы знаем, к уменьшению вычисленного значения поляризации. Это уменьшение улучшало согласие с опытом при переходе от старой теории Дебая, дававшей преувеличенное значение поляризации, к его новой теории. Теория же Онзагера, в случае сильно полярных жидкостей, приводит к заниженному значению ε; если же присоединить к ней поправку Дебая, то расхождение между теоретическими результатами и экспериментальными данными оказывается еще более значительным.

§ 4. Усовершенствование теории Дебая и Онзагера Кирквудом

Теория Онзагера страдает рядом недостатков, главнейшие из которых заключаются в следующем.

1. Онзагер пользуется искусственной и притом грубо упрощенной моделью молекулы. Хотя в некоторых случаях искусственные модели и дают правильные результаты, но все же представляется желательным строить теорию в форме, не зависящей от каких-либо специальных предположений о структуре молекул.

2. Допускается, что диэлектрическая постоянная среды сохраняет неизменное значение вплоть до самой молекулы, т. е. непосредственное окружение молекулы считается сплошной средой с макроскопической диэлектрической постоянной.

3. Связь молекулы с ее соседями учитывается только реактивным полем **R**, которое, будучи параллельным направлению дипольного момента рассматриваемой молекулы, нисколько не мешает ее вращению.

В 1939 г. Кирквуд опубликовал теорию, в которой устраняются указанные недостатки теории Онзагера и которая в принципе позволяет учесть взаимодействие любого характера между молекулами. Так как, однако, это взаимодействие неизвестно точным образом даже для простейших молекул, то теория Кирквуда не дает численных результатов для какой-либо конкретной жидкости.[16]

Приведем математическое изложение теории Кирквуда в слегка упрощенном виде, не добавляя к ней пока ничего нового.

Вместо одной молекулы выделим некоторый малый образец диэлектрика B, который для простоты будем представлять себе в виде сферы радиуса r_0.

---

[16] J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 7, 911, 1939.

Если r_0 достаточно велик по сравнению с расстояниями между соседними молекулами, то можно с полным правом считать среду вне этой сферы непрерывной и обладающей макроскопической диэлектрической постоянной ε.

Средний электрический момент p' одной молекулы в присутствии слабого поля E может быть разложен по стeпеням этого поля. Учитывая как ориентационную, так и упругую часть поляризации и сохраняя лишь первый член, т. е. пренебрегая насыщением, получаем

$$p' = \overline{p_E} + \alpha F,$$

где $\overline{p_E}$ — средняя проекция собственного момента молекулы на направление поля, а F (ранее обозначалось через E_e) — среднее эффективное поле в области, занимаемой молекулой. Для вычисления $\overline{p_E}$ рассмотрим большой диэлектрический шар A с объемом V и радиусом R, состоящий из N молекул и помещенный в однородное внешнее поле E_0. Этот шар не следует смешивать с шаром B, мысленно выделенным нами из диэлектрика. Последний вырезается где-то внутри шара A, представляющего собой весь диэлектрик. Одна из молекул, например i-тая, благодаря наличию у нее собственного дипольного момента $\mathbf{p}_i$ индуцирует в шаре A некоторый дипольный момент $\mathbf{m}_i$. Полный дипольный момент диэлектрика является суммой дипольных моментов всех его молекул

$$\mathbf{m} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{p}_i. \tag{21}$$

Ввиду линейности эффекта взаимной поляризации, поскольку он предполагается малым (вместе с полем E), можно также написать

$$\mathbf{m} = \sum_{i=1}^{N} \mathbf{m}_i. \tag{21a}$$

Благодаря наличию этого дипольного момента шар A обладает во внешнем поле E_0 потенциальной энергией $-\mathbf{m}\cdot\mathbf{E}_0$. Чтобы получить полную энергию его, следует добавить потенциальную энергию межмолекулярных сил V_N (включающих также и чисто дипольное взаимодействие молекул). Среднее значение проекции p_{iE} дипольного момента i-той молекулы на направление $\mathbf{E}$ может быть вычислено при этом по формуле Гиббса

$$\overline{p_{iE}} = \frac{\int\cdots\int p_{iE}\, e^{-\frac{V_N - \mathbf{m}\cdot\mathbf{E}_0}{kT}}\, d\tau_1 \ldots d\tau_N}{\int\cdots\int e^{-\frac{V_N - \mathbf{m}\cdot\mathbf{E}_0}{kT}}\, d\tau_1 \ldots d\tau_N}, \tag{22}$$

где $d\tau_k$ — элемент конфигурационного пространства k-той молекулы (характеризующий как ее положение, так и ориентацию), а $\overline{p_{iE}}$ — составляющая $\overline{p_i}$ вдоль **E**.

Разлагая подынтегральную функцию (22) в ряд по степеням E_0, получаем в первом приближении

$$\overline{p_{iE}} = \frac{1}{kT}\overline{p_{iE}m_E}E_0, \tag{22a}$$

где среднее значение величины $p_{iE}m_E$ в правой части относится к случаю отсутствия поля $E_0 = 0$. В то время как среднее значение проекции момента диполя на направление $\mathbf{E}_0$ при отсутствии поля равно нулю, среднее значение произведения ее на проекцию момента всего образца A отлично от нуля. В самом деле, согласно (21а), в состав полного момента диэлектрика входит момент $\mathbf{m}_i$, индуцированный i-той молекулой. В изотропном теле $\mathbf{m}_i$ всегда совпадает по направлению с $\mathbf{p}_i$ и, значит, составляет с направлением $\mathbf{E}_0$ такой же угол θ_i. Отсюда ввиду равной вероятности всех направлений p_i при $E_0 = 0$ имеем

$$\overline{p_{iE}m_{iE}} = p_i\overline{m_i\cos^2\theta_i} = \frac{1}{3}p_i\overline{m_i},$$

где $\overline{m_i}$ — среднее значение m_i, рассчитанное при учете энергии взаимодействия молекул V_N по формуле Гиббса;

$$\overline{m_i} = \frac{\int\ldots\int m_i e^{-\frac{V_N}{kT}}d\tau_i\ldots d\tau_N}{\int\ldots\int e^{-\frac{V_N}{kT}}d\tau_i\ldots d\tau_N}.$$

С другой стороны, при $k \neq i$ $\overline{p_{iE}m_{kE}} = 0$. На этом основании, опуская значок i (так как $\overline{m_i}$ в сферическом образце не зависит от положения и ориентации молекулы и, значит, все $\overline{m_i}$, так же как и p_i, одинаковы для всех молекул образца), мы можем написать

$$\overline{p_E} = \frac{p\overline{m}}{3kT}E_0. \tag{23}$$

Среднее поле E внутри сферического диэлектрика выражается через внешнее поле E_0 формулой $E = \frac{3}{\varepsilon + 2}E_0$, аналогичной формуле Лоренца. Таким образом, предыдущая формула может быть переписана в виде

$$\overline{p_E} = \frac{\varepsilon + 2}{3}\frac{p\overline{m}}{3kT}E. \tag{23a}$$

Подстановка этого выражения в формулу $P = n(\overline{p_E} + \alpha F)$ дает

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \left(\frac{p\bar{m}}{3kT} + \frac{3}{\varepsilon + 2} \alpha \frac{F}{E} \right). \tag{24}$$

Полный (ориентационный) момент $\bar{\mathbf{m}}$, индуцированный в сферическом диэлектрике A одной из его центральных молекул, отчасти обусловливается зарядами, выделившимися на поверхности шара вследствие его поляризации. Деполяризующее поле, создаваемое этими зарядами, аналогично размагничивающему полю в случае ферромагнитных тел. Если поверхность шара отодвигается в бесконечность ($R \to \infty$), то деполяризующее поле в конечной области стремится к нулю. При таких условиях момент $\mathbf{m}$ шара A сводится к сумме момента $\mathbf{M}(R, r_0)$ центральной сферической области B радиуса r_0, погруженной в сплошную среду с диэлектрической постоянной ε, и момента, обусловленного поляризацией этой среды:

$$\mathbf{m} = \mathbf{M}(R, r_0) + \int\limits_{(A-B)} \mathbf{P} dV. \tag{25}$$

Но поляризация диэлектрика

$$\mathbf{P} = -\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \nabla \psi_i,$$

где ψ_i — электрический потенциал внутри шара A. Подставляя это выражение в (25) и заменяя интегрирование по объему, заключенному между сферами A и B, интегрированием по поверхности этих сфер (согласно теореме Грина), получаем

$$\mathbf{m} = \mathbf{M}(R, r_0) - \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int\limits_R \psi_i \mathbf{n} ds + \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \int\limits_{r_0} \psi_i \mathbf{n} ds, \tag{25a}$$

где $\mathbf{n}$ — вектор внешней нормали.

Для потенциала ψ_i имеем следующее выражение:

$$\psi_i = -\frac{\mathbf{p}^*}{\varepsilon} \nabla \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \chi \quad (\text{при } r > r_0), \tag{26}$$

где $\mathbf{p}^*$ обозначает «внешний» момент области B, обусловленный пребыванием в центре этой области i-той молекулы с фиксированным направлением постоянного момента p (в этом отношении сфера B Кирквуда заменяет сферическую молекулу Онзагера); χ — решение уравнения Лапласа без особых точек

$$\chi = Cr \cos \theta. \tag{26a}$$

Замечая, что для $r \gg r'$

$$-\frac{p^*}{\varepsilon} \nabla \frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \approx \frac{p^*}{\varepsilon r^2} \cos \theta,$$

мы можем представить потенциал вне сферы A формулой

$$\psi_e = \frac{\bar{m}}{r^2} \cos \theta,$$

где θ — полярный угол между $\mathbf{r}$ и направлением поляризации. Граничные условия непрерывности ψ и ее нормальной производной (умноженной на диэлектрическую постоянную) на поверхности сферы A, т. е. при $r = R$,

$$\psi_i = \psi_e, \quad \varepsilon \left(\frac{\partial \psi_i}{\partial r}\right)_{r=R} = \left(\frac{\partial \psi_e}{\partial r}\right)_{r=R},$$

дают

$$\frac{p^*}{\varepsilon} + CR^3 = \bar{m}, \quad -\frac{2p^*}{\varepsilon} + CR^3 = -\frac{2\bar{m}}{\varepsilon},$$

откуда

$$\mathbf{m} = \frac{3}{\varepsilon + 2} \mathbf{p}^*, \quad CR^3 = \frac{2}{\varepsilon} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} p^*. \tag{27}$$

С другой стороны, подставляя (26) и (26а) в (25а), получим

$$\bar{\mathbf{m}} = \mathbf{M}(R, r_0) - \frac{\varepsilon - 1}{3} C (R^3 - r_0^3) \mathbf{p}^*. \tag{27a}$$

Исключая $\mathbf{p}^*$ и C из двух этих выражений, мы получим в пределе $R \to \infty$, т. е. $\frac{r_0}{R} \to 0$:

$$\bar{\mathbf{m}} = \mathbf{m}_\infty = \frac{3}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \mathbf{M}. \tag{28}$$

Напомним, что вектор $\mathbf{M}$ представляет собой полный момент макроскопического сферического образца B, обусловленный одной из его молекул, при погружении образца в неограниченную среду ($R = \infty$) с равным значением ε (макроскопическая диэлектрическая постоянная).

Учтем теперь упругую поляризацию. Считая ее относительно малой, Кирквуд при ее вычислении отождествляет эффективное поле F с «полем полости» Онзагера, т. е. полагает

$$F = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} E.$$

Таким образом, согласно (23) и (28), получаем

$$\frac{\varepsilon - 1}{3} = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} P_0, \tag{29}$$

$$P_0 = \frac{4\pi}{3} n \left(\alpha + \frac{pM}{3kT}\right). \tag{29a}$$

При $\varepsilon \gg 1$ формула (29) может быть заменена приближенной:

$$\varepsilon \approx \frac{9}{2} P_0.$$

Как и в теории Онзагера, эффективный дипольный момент молекулы в жидкости p отличается от собственного дипольного момента молекулы p_0 (определяемого из поляризации того же вещества в газообразном состоянии) благодаря упругой поляризации, обусловленной реактивным полем. Если молекулу представить, по Онзагеру, как полый шар с точечным диполем в центре и диэлектрической постоянной $\varepsilon=1$, то соотношение между p и p_0 дается выражением (27). То же самое выражение получается, если трактовать молекулу как шар с диэлектрической постоянной $\varepsilon_0=n^2$.

Теперь остается определить момент макроскопического образца **M**. Если в формуле (23а) положить $m=p$, т. е. совершенно не учитывать взаимодействия между молекулами, то теория Кирквуда сводится к старой теории Дебая. Если, с другой стороны, отождествить M с $\mu^* p$, то формула Кирквуда (29) переходит в формулу Онзагера (13). Физически такое отождествление означает, что учитывается только дипольное взаимодействие между молекулами и принимается, что область макроскопических значений ε простирается до молекулярной поверхности; следовательно, в качестве образца B выбирается о д н а молекула.

В общем случае произведение pM может быть определено формулой

$$pM = p^2 \left[1 + \frac{n}{V} C \int\limits_{\omega} \int\limits_{V_0} \cos \gamma e^{-W/kT} d\omega dV \right], \tag{30}$$

где C — константа, определяемая условием

$$C \int \int e^{-W/kT} d\omega dV = 1$$

в предположении, что вне рассматриваемого сферического образца объема V диэлектрическая постоянная равна искомому значению ε. Здесь γ — угол между дипольным моментом какой-либо молекулы (заключенным в телесном угле $d\omega$) и моментом данной молекулы, W — потенциальная энергия ориентационного взаимодействия этих двух молекул.

Если предположить, что объем V содержит только рассматриваемую молекулу и z ее ближайших соседей, то

$$pM \approx p^2 (1 + z \overline{\cos \gamma}), \tag{31}$$

$$\overline{\cos \gamma} = C \int \int \cos \gamma \cdot e^{-W_0/kT} d\omega dV,$$

а W_0 — потенциальная энергия взаимодействия между двумя соседними молекулами.

Величина $\overline{\cos\gamma}$ измеряет корреляцию между ориентациями соседних молекул, выражающуюся в их затрудненном вращении или в замене свободного вращения вращательными качаниями.

Формула (29а) переходит при этом в следующую:

$$\varepsilon - 1 = 6\pi n\left[\alpha + \frac{p^2}{3kT}(1 + z\,\overline{\cos\gamma})\right]. \tag{32}$$

Эта формула позволяет учесть любого рода корреляцию между ориентациями молекул диэлектрика, т. е. учесть также и недипольные силы. Это обстоятельство является принципиальным преимуществом теории Кирквуда по сравнению с предыдущими теориями.

Кирквуд, однако, утверждает, что при учете одних дипольных сил его теория сводится к теории Онзагера. Неправильность этого утверждения следует из последней работы самого же Кирквуда.[17] В этой работе Кирквуд вычисляет $\overline{\cos\gamma}$ при учете только дипольного взаимодействия между молекулами и получает при четном числе z ближайших соседей

$$\overline{\cos\gamma} = -s^2.$$

Здесь s — решение уравнения $s = L\left(\frac{z\eta s}{2kT}\right)$, где η — высота потенциального барьера при повороте двух молекул друг относительно друга.

Если подставить это значение $\overline{\cos\gamma}$ в формулу (32), то она принимает вид

$$\varepsilon - 1 = 6\pi n\left\{\alpha + \frac{p^2}{3kT}\left[1 - L^2\left(\frac{z\eta}{2kT}s\right)\right]\right\}, \tag{32a}$$

сходный с нашей формулой (20а), которая комбинирует теории Онзагера и Дебая. Некоторое различие обнаруживается в члене, представляющем упругую поляризацию; это различие связано с тем, что в теории Кирквуда эффективное поле F отождествляется с полем полости Онзагера G.

Члены же, выражающие ориентационную поляризацию, в обеих формулах оказываются одинаковыми, если положить

$$2pF = z\eta s,$$

где F — локальное поле Дебая. Допущение этого равенства более или менее естественно, так как разность крайних значений потенциальной энергии диполя в локальном поле, т. е. энергии его взаимодействия с соседями $2pF$, должна по порядку величины совпадать с произведением числа соседей на высоту потенциального барьера при взаимодействии двух молекул и на среднее значение $\overline{\cos\gamma}$.

[17] J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 8, 205, 1940.

Таким образом, теория Кирквуда при учете только дипольного взаимодействия соседних молекул сводится к теории Онзагера с поправкой на локальное поле Дебая.

Отметим, что последняя работа Кирквуда относится к кристаллам, но, поскольку дело касается взаимодействия соседей, все изложенное в настоящем параграфе с тем же правом может быть применено как к кристаллам, так и к жидкостям.

Комбинированная теория Онзагера—Дебая может трактоваться, следовательно, как частный случай теории Кирквуда. Если в одном случае вводится локальное поле, то в другом случае вводится высота потенциального барьера η. Обе эти величины могут быть определены только экспериментально. В этом отношении обе теории равноценны. Однако теория Кирквуда в принципе является более общей и более точной; в частности, она дает значение диэлектрической постоянной воды, приближающееся к экспериментальным данным.

При вычислении последней в качестве примера, иллюстрирующего свою теорию, Кирквуд, однако, не использует даваемого формулой (31) статистического выражения для $\overline{\cos\gamma}$, а вместо этого считает, что соседние молекулы образуют квазитвердую структуру, т. е. что угол γ между диполями является раз навсегда заданным.

Допуская свободное вращение около соседних O—H-связей, Кирквуд полагает $\overline{\cos\gamma} = \cos^2 50° \approx 0.41$.

Число ближайших соседей у молекулы воды $z=4$. Подставляя это значение в (31), получаем $pM=2.64\ p^2$. Четыре соседа при свободном вращении вокруг O—H создают поле, равное в среднем $E' = 8\cos^2 50° \frac{p}{a^3}$ и направленное параллельно постоянному дипольному моменту $\mathbf{p}_0$ центральной молекулы. Таким образом, полный момент равен $\mathbf{p}=\mathbf{p}_0+\alpha\mathbf{E}'$, т. е., следовательно,

$$p = \frac{p_0}{1 - \frac{3.28\alpha}{a^3}}.$$

При $\alpha=1.15\cdot 10^{-24}$ и радиусе молекулы $a=3.27\cdot 10^{-8}$ находим $p=1.16\ p_0$ и $pM=3.55\,p_0^2$. При $p_0=1.98\cdot 10^{-18}$ получаем следующее значение для поляризации воды:

$$\frac{P_0}{E} = 3.8 + \frac{7.74\cdot 10^4}{T},$$

что при $T=25°$C дает $\varepsilon=67$. Это значение гораздо ближе к экспериментальному, чем результат, даваемый теорией Онзагера ($\varepsilon=31$).

Если угол между двумя связями O—H в молекуле воды считать равным не 100, а 90°, то $\overline{\cos\gamma} = 0.5$ и $\varepsilon = 82$, что совпадает с экспериментальными данными.

Несмотря на это, приведенный расчет ε для воды нельзя считать вполне удовлетворительным. Трудно себе представить, каким образом молекула вращается, оставаясь жестко связанной со своими соседями. Каждый сосед должен в свою очередь быть жестко связан с соседними молекулами и т. д. Правильнее было бы вместо жесткой связи ввести потенциальную энергию взаимодействия между соседними молекулами, являющуюся соответствующей функцией угла γ.

Задать эту функцию, однако, невозможно, пока неизвестен точный характер сил взаимодействия.

§ 5. Поляризация жидкости с анизотропными неполярными молекулами

Изложенный выше расчет поляризации диэлектриков выполнен в предположении, что молекулы изотропны и характеризуются скалярной поляризуемостью α. В этом случае при отсутствии собственного момента молекулы направление ее наведенного дипольного момента всегда совпадает с направлением среднего поля и эффективное поле, действующее на молекулу, может быть отождествлено с лоренцовым. Теория Онзагера здесь ничего нового не дает.

Совершенно иная картина получается в случае анизотропных молекул, поляризуемость которых характеризуется не скаляром α, а симметричным тензором с составляющими α_{ij}.

Возьмем жестко связанную с молекулой систему главных осей x_i тензора поляризуемости с ортами $\mathbf{a}_i$. Составляющая индуцированного момента молекулы по одной из этих осей

$$p_i = \alpha_i \beta_i E_e, \tag{33}$$

а сам момент

$$\mathbf{p} = \sum_i \mathbf{a}_i \alpha_i \beta_i E_e, \tag{33a}$$

где α_i — составляющие тензора поляризуемости в главной системе осей, а β_i — направляющие косинусы $\mathbf{E}_e$ в той же системе.

В общем случае $\mathbf{p}$ не совпадает по направлению с $\mathbf{E}_e$, поэтому поле оказывает на молекулу, помимо упругого, также и ориентирующее действие. Вращательный момент $\mathbf{M}=\mathbf{p}\times\mathbf{E}_e$ равен нулю только в случае, если $\mathbf{E}_e$ совпадает по направлению с одной из главных осей поляризации молекулы, причем это положение равновесия является устойчивым только в том случае, когда параллельно полю устанавливается ось наибольшей поляризуемости. При наличии теплового движения эта ориентация нарушается и, как всегда, распределение ориентаций молекул устанавливается по закону Больцмана $f=e^{-\frac{W}{kT}}$, где W — ориентационная потенциальная энергия молекулы.

К этому случаю ориентации применимы те же соображения Онзагера, что и при ориентации молекул с постоянными диполями. Ориентирующее действие оказывает не поле Лоренца $\mathbf{E}+\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$, а поле полости $\mathbf{G}=\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}\mathbf{E}$ и реактивное поле $\mathbf{R}$, которое в случае изотропных тел (жидкостей) параллельно результирующему моменту $\mathbf{p}$. Следует заметить, что последнее утверждение является не вполне точным. Наличие среднего поля $\mathbf{E}$ вызывает некоторую ориентацию молекул; поэтому по отношению к дополнительно накладываемому полю диполя диэлектрик является не вполне изотропным, т. е. реактивное поле $\mathbf{R}$, вообще говоря, не в точности совпадает по направлению с $\mathbf{p}$. Однако в случае изотропных тел (жидкостей) этот эффект более высокого порядка относительно E, и в первом приближении им можно пренебречь.

Поляризующим полем является суммарное эффективное поле $\mathbf{E}_e=\mathbf{G}+\mathbf{R}$. Ввиду анизотропии молекулы дипольный момент, вызванный полем $\mathbf{R}$, не совпадает с ним по направлению, поэтому влияние реактивного поля нельзя сводить к увеличению ориентируемого момента, как в теории Онзагера (замена p_0 на p), но необходимо решить совместно с (33) следующее уравнение:

$$\mathbf{E}_e=\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}\mathbf{E}+\frac{2(\varepsilon-1)}{(2\varepsilon+1)a^3}\mathbf{p} \tag{34}$$

для некоторой фиксированной ориентации молекулы, заданной направляющими косинусами γ_i поля $\mathbf{E}$ в системе осей x_i.

Проектируя (34) на ось x_i, помножая на α_i и подставляя выражение (33), получаем

$$p_i=\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}E\gamma_i\alpha_i+\frac{2(\varepsilon-1)}{(2\varepsilon+1)a^3}\alpha_i p_i, \tag{34a}$$

откуда

$$p_i=\alpha_i' E\gamma_i, \tag{35}$$

где введено обозначение

$$\alpha_i'=\frac{3\varepsilon\alpha_i a^3}{(2\varepsilon+1)a^3-2(\varepsilon-1)\alpha_i}. \tag{35a}$$

Величины α_i' назовем приведенными составляющими тензора поляризуемости.

Далее,

$$W=-\frac{1}{2}\mathbf{G}\cdot\mathbf{p}=-\frac{1}{2}\frac{3\varepsilon}{2\varepsilon+1}\sum_i\alpha_i'\gamma_i^2. \tag{36}$$

Проекция момента диполя на направление поля $\mathbf{E}$ равна

$$v_E=\sum_i p_i\gamma_i=E\sum_i\alpha_i'\gamma_i^2, \tag{37}$$

а средняя статистическая этой проекции, по закону Больцмана,

$$\overline{p_E} = \frac{\int \sum_i \alpha_i' \gamma_i^2 e^{A \sum_i \alpha_i' \gamma_i^2} d\Omega}{\int e^{A \sum_i \alpha_i' \gamma_i^2} d\Omega} E, \tag{38}$$

где

$$A = \frac{3\varepsilon}{2(2\varepsilon + 1)} \frac{E^2}{kT} \tag{38a}$$

и $d\Omega$ — элемент телесного угла.

Для простоты мы рассмотрим тот случай, когда тензор поляризуемости имеет симметрию вращения, т. е. $\alpha_2 = \alpha_3$. Тогда, принимая во внимание, что $\sum_i \gamma_i^2 = 1$, мы можем переписать выражение (38) следующим образом:

$$\frac{\overline{p_E}}{E} = \frac{\int_{-1}^{+1} [\alpha_1' \gamma_1^2 + \alpha_2' (1 - \gamma_1^2)] e^{A[\alpha_1' \gamma_1^2 + \alpha_2' (1-\gamma_1^2)]} d\gamma_1}{\int_{-1}^{+1} e^{A[\alpha_1' \gamma_1^2 + \alpha_2' (1-\gamma_1^2)]} d\gamma_1}. \tag{39}$$

Показатель подынтегральной функции весьма мал по сравнению с единицей, поэтому ее можно разложить в ряд и ограничиться одним или двумя первыми членами.

Поскольку показатель степени в экспоненциальной функции мал по сравнению с единицей, в разложении этой функции по степеням A можно ограничиться несколькими первыми членами. В нулевом приближении, заменяя показательную функцию единицей, т. е. пренебрегая ориентацией молекул и считая, что оси x_i различной поляризуемости молекул равномерно распределены по всем направлениям, получаем

$$\overline{p_E} = \frac{E}{2} \int_{-1}^{+1} [\alpha_1' \gamma_1^2 + \alpha_2' (1 - \gamma_1^2)] d\gamma_1 = \frac{E}{3} (\alpha_1' + 2\alpha_2'). \tag{40}$$

В следующем приближении, полагая $e^{A[\alpha_1' \gamma_1^2 + \alpha_2' (1-\gamma_1^2)]} = 1 + A [\alpha_1' \gamma_1^2 + \alpha_2' (1 - \gamma_1^2)]$, получим

$$\overline{p_E} \approx \frac{E}{3} \left[\alpha_1' + 2\alpha_2' + \frac{4A}{15} (\alpha_1' - \alpha_2')^2 \right] \tag{40a}$$

или, подставляя сюда (35а) и (38а),

$$\overline{p_E} = \frac{E}{3} \left\{ \frac{3\varepsilon a^3 \alpha_1}{(2\varepsilon + 1) a^3 - 2(\varepsilon - 1) \alpha_1} + \frac{6\varepsilon a^3 \alpha_2}{(2\varepsilon + 1) a^3 - 2(\varepsilon - 1) \alpha_2} + \right.$$
$$\left. + \frac{18 E^2 \varepsilon^3 a^{12} (2\varepsilon + 1)(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{5kT [(2\varepsilon + 1) a^3 - 2(\varepsilon - 1) \alpha_1]^2 [(2\varepsilon + 1) a^3 - 2(\varepsilon - 1) \alpha_2]^2} \right\}. \tag{41}$$

Третье слагаемое в правой части этого равенства учитывает эффект ориентации. Отсюда видно, что ориентация увеличивает упругую поляризацию.[18]

Заметим, что изложенная в § 2 упрощенная теория Дебая для очень сильных локальных полей в нулевом приближении совершенно эквивалентна теории упругой поляризации диэлектриков с анизотропными молекулами. Действительно, внешнее поле, параллельное локальному полю F, не вызывает никакой поляризации молекулы, перпендикулярное же к нему поле заставляет молекулу упруго отклониться от направления локального поля, что эквивалентно некоторой упругой поляризации. Если в формуле положить $\alpha_1'=0$ и $\alpha_2'=\frac{p}{F}$, то она переходит в формулу (5) теории Дебая. Таким образом, молекулу, обладающую постоянным дипольным моментом p и находящуюся в сильном локальном поле F, можно трактовать как обладающую анизотропной упругой поляризуемостью с приведенными составляющими в направлении локального поля $\alpha_1'=0$ и в перпендикулярных направлениях $\alpha_2'=\frac{p}{F}$. Локальное поле ориентировано равновероятно по всем направлениям, точно так же как и оси различной поляризуемости молекул в нулевом приближении.

Ориентация анизотропных молекул в постоянном электрическом поле обнаруживается оптически благодаря обусловленной ею анизотропии жидкости по отношению к световым колебаниям (электро-оптический эффект Керра). При этом жидкость ведет себя как одноосный кристалл с осью, параллельной постоянному электрическому полю.

Обозначим электрический вектор световой волны в рассматриваемой точке через $E_0' = E_0 e^{i\omega t}$. Если амплитуда его E_0' очень мала в сравнении с постоянным полем E, то световое поле не будет оказывать влияния на ориентацию молекул; однако вызываемая им дополнительная поляризация $\Delta p'$ будет зависеть от этой ориентации. Эту дополнительную поляризацию можно вычислить, исходя из формулы

$$\Delta p'_{E'} = \sum_i \Delta p'_i \gamma'_i = E' \sum \alpha'_i \gamma'^2_i,$$

получающейся из (37) заменой направляющих косинусов поля **E** направляющими косинусами γ'_i поля **E**$'$ по отношению к осям x_i.

Вычисление поляризации $\Delta p'_{E'}$ сводится, следовательно, к усреднению величины $\overline{\gamma_i^2}$ для того распределения молекул по ориентациям, которое обусловливается постоянным полем **E**.

---

[18] Эта формула совместно с соотношением $p=\frac{\varepsilon-1}{4\pi}E$ дает уравнение пятой степени для определения диэлектрической постоянной ε, которая в данном случае зависит от температуры и напряженности поля, в противоположность упругой (электронной) поляризации изотропных молекул.

Ограничимся случаем осевой симметрии молекул ($\alpha_2'=\alpha_3'$) и рассмотрим величину $\Delta p'_{E'}$ для двух частных случаев: когда поле $\mathbf{E}'$ параллельно $\mathbf{E}$ и когда оно перпендикулярно ему. В первом случае для $\Delta p'_{E'}$ получается формула, отличающаяся от (40а) лишь заменой множителя E перед квадратными скобками через E', т. е.

$$\Delta p'_{E'} = \frac{1}{3} E' \left[\alpha_1' + 2\alpha_2' + \frac{4A}{15} (\alpha_1' - \alpha_2')^2 \right]. \tag{42}$$

Во втором случае из сферического треугольника с вершинами в направлениях $\mathbf{E}$, $\mathbf{E}'$ и $\mathbf{a}_1$ получаем

$$\gamma_1' = \cos(\mathbf{E}', \mathbf{a}_1) = \sin(\mathbf{E}, \mathbf{a}_1) \cos\varphi,$$

где φ — угол между плоскостями ($\mathbf{E}$, $\mathbf{E}'$) и ($\mathbf{E}$, $\mathbf{a}_1$), т. е.

$$\gamma_1'^2 = (1 - \gamma_1^2) \cos^2\varphi,$$

или, ввиду равновероятности всех значений φ,

$$\overline{\gamma_1'^2} = \frac{1}{2} (1 - \overline{\gamma_1^2}),$$

откуда следует

$$\Delta p'_{E'} = \frac{E'}{3} \left[\alpha_1' + 2\alpha_2 - \frac{8}{15} A (\alpha_1' - \alpha_2')^2 \right]. \tag{42a}$$

Из этих выражений нетрудно вычислить главные значения тензора диэлектрической постоянной для световых волн $\left(\frac{\varepsilon - 1}{4\pi} = \frac{\Delta p'_{E'}}{E'} \right)$ и величину обусловленного их неодинаковостью двойного лучепреломления. Последнее оказывается при этом пропорциональным E^2.

§ 6. Поляризация дипольных жидкостей в переменных электрических полях

В 1912 г. Дебай обобщил свою (старую) теорию поляризации дипольных жидкостей в постоянных полях на случай переменных электрических полей малой интенсивности путем применения к вращательному движению молекул эйнштейновской теории вращательного броуновского движения. При этом взаимодействие молекул жидкости друг с другом сводится Дебаем к силе трения с моментом, пропорциональным угловой скорости ω. Коэффициент пропорциональности определяется формулой Стокса

$$\frac{1}{\alpha} = 8\pi a^3 \eta, \tag{1b}$$

где a — радиус молекулы, трактуемой как макроскопический шарик, а η — коэффициент вязкости жидкости; α представляет собой введенную

в § 1 ориентационную подвижность, связанную с коэффициентом ориентационной диффузии D соотношением (1а). Таким образом, в рассматриваемой теории совершенно игнорируется ориентационная упругость жидкости, на которой базируется рассмотренная в § 2 новая (статическая) теория Дебая, и принимается во внимание только ориентационная текучесть. Как уже было выяснено в § 1, такая трактовка вопроса является законной лишь в случае жидкостей с достаточно большими молекулами. Кроме описываемого «кинетического» взаимодействия, сводящегося к вращательной силе трения, Дебай принимает во внимание ту часть статического взаимодействия, которая сводится к усилению ориентационного эффекта электрического поля, используя для этого (как мы теперь знаем, незаконным образом) лоренцовское выражение для эффективного поля $E_e = E + \frac{4\pi}{3} P$. Обозначим через $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$ элемент телесного угла, в котором заключено направление дипольного момента одной из молекул жидкости, т. е. элемент поверхности сферы радиуса 1, в пределах которого находится точка, в которой ось молекулы пересекает эту сферу (причем все молекулы мысленно помещаются в центре последней).

Обозначим далее через $f(\theta, \varphi)d\Omega$ относительное число молекул, оси которых заключены в угловом интервале $d\Omega$, т. е. «фигуративные точки» которых заключены в элементе поверхности $d\Omega$.

Функция распределения f может быть найдена из обобщенного уравнения двухмерной диффузии фигуративных точек на поверхности сферы [ср. (1)]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\nabla^2 f + \operatorname{div}(\alpha f \nabla U), \tag{43}$$

где

$$U = -pE_e \cos\theta - \tag{43a}$$

потенциальная энергия диполя в эффективном поле, а

$$-\nabla U = -\frac{\partial U}{\partial \theta} = -pE_e \sin\theta -$$

действующий на нее вращательный момент; последний трактуется при этом как сила, действующая на фигуративную точку и направленная по меридиану, проходящему через эту точку (полюсом единичной сферы служит точка, изображающая направление поля $\mathbf{E}$).

При решении уравнения (43) можно ограничиться тем случаем, когда функция f зависит только от полярного расстояния θ и не зависит от азимута φ. При этом уравнение (43) $\left(\text{учитывая, что } \frac{a}{D} = \frac{1}{kT}\right)$ сводится к

$$\frac{1}{D}\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left[\sin\theta\left(\frac{\partial f}{\partial\theta} + \frac{f}{kT}\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)\right]. \tag{44}$$

В случае слабого поля можно считать, что функция распределения f мало отклоняется от постоянного значения $\frac{1}{4\pi}$, которое она имеет в состоянии равновесия при отсутствии внешних сил. Так как это отклонение является величиной того же порядка малости, что и вызывающие его силы, то для определения f в первом приближении можно заменить произведение $f\frac{\partial U}{\partial \theta}$ в уравнении (44) через $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial U}{\partial \theta}$. Ограничиваясь случаем гармонически колеблющегося поля

$$E_e = E_e^0 e^{i\omega t}$$

и полагая соответственно этому $f = f_0 e^{i\omega t}$, получаем в первом приближении

$$f = \frac{1}{4\pi}\left[1 + \frac{pE_e \cos\theta}{kT(1+\omega\tau)}\right], \tag{45}$$

где величина

$$\tau = \frac{1}{2akT} = \frac{1}{2D} \tag{45a}$$

играет роль времени релаксации.

Отсюда для поляризации жидкости получается выражение

$$P = \frac{np^2 E_e}{3kT}\cdot\frac{1}{1+i\omega\tau}, \tag{46}$$

отличающееся от того, которое соответствует, согласно старой теории Дебая, слабому постоянному полю, релаксационным множителем

$$\frac{1}{1+i\omega\tau}.$$

Заметим, что формула (46) может быть получена более просто из следующих соображений.

При внезапном исчезновении постоянного электрического поля созданная им поляризация $P = \chi E_e$, где $\chi = \frac{np^2}{3kT}$ — статическая восприимчивость жидкости, должна постепенно уменьшаться. Предположим, что эта «релаксация» поляризации происходит по обычному экспоненциальному закону $P = P_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, т. е., согласно дифференциальному уравнению,

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau}P.$$

В присутствии электрического поля E_e к правой части этого уравнения следует прибавить член, пропорциональный E_e, т. е. обусловливаю-

щий ориентационное течение со скоростью $\frac{dP}{dt}$, пропорциональной силе. Обозначая коэффициент пропорциональности через $\frac{1}{\mu}$ (μ играет при этом роль коэффициента вязкости), получаем

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau} P + \frac{1}{\mu} E_e. \tag{47}$$

Так как в случае постоянного поля решение этого уравнения должно сводиться к $P = \chi E_e$, получаем следующее выражение для μ:

$$\mu = \frac{\tau}{\chi}. \tag{47a}$$

В случае переменного поля, колеблющегося с угловой частотой ω, мы получаем при этих условиях, полагая $P \sim e^{i\omega t}$,

$$P = \frac{\chi}{1 + i\omega\tau} E_e,$$

т. е. формулу (46).

Уравнение (47) можно интерпретировать как выражение того обстоятельства, что часть поля E_1 обусловливает упругий эффект, т. е. пропорциональную ему поляризацию

$$P = \chi E_1,$$

а другая часть, E_2, идет на преодоление вязкого сопротивления, связанного с увеличением поляризации, согласно уравнению

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\mu} E_2.$$

Условие $E_1 + E_2 = E_e$ приводит к уравнению (47), причем коэффициент ориентационной упругости χ оказывается связанным с коэффициентом ориентационной вязкости обычным соотношением (47a).

Что касается времени релаксации τ, определяемого формулой (45a), то оно отличается от времени «оседлой жизни» молекул в смысле сохранения неизменной равновесной ориентации. В самом деле, представление о вращательном броуновском движении, или «ориентационной диффузии», имеет смысл, как уже указывалось выше, лишь в случае, если элементарные угловые перемещения $\delta\theta$ очень малы (в сравнении с π или, что то же самое, с 1). Обозначая среднее время оседлой жизни через τ', мы имеем, следовательно,

$$D = \frac{\overline{(\delta\theta)^2}}{2\tau'},$$

т. е. $\tau' = \frac{\overline{(\delta\theta)^2}}{2D}$. Таким образом, время релаксации (45a) тем больше по сравнению с τ', чем меньше элементарные повороты молекул $\delta\theta$. Совпа-

дение τ с τ' (по крайней мере по порядку величины) может иметь место лишь в случае маленьких молекул, элементарные угловые перемещения которых имеют порядок 1 $\left(\text{или } \frac{\pi}{2}\right)$. Но в этом случае само представление об ориентационной диффузии или, вернее, о связанном с ней вязком сопротивлении утрачивает смысл. При таких условиях эффект ориентационной текучести, на котором основывается рассматриваемая (вторая по счету) теория Дебая, отпадает и вместо него на сцену выступает ориентационно упругий эффект, составляющий основу новой (третьей) теории Дебая, которая была рассмотрена нами в § 2.

Последняя теория в данной нами элементарной форме, соответствующей большим значениям отношения $\frac{pF}{kT}$ (т. е. сильно выраженному эффекту взаимной ориентации молекул), может быть легко обобщена на случай переменных электрических полей.[19]

Рассмотрим вынужденные колебания осциллятора около равновесной ориентации, определяемой локальным полем F, под влиянием внешнего поля E_e.

Пользуясь теми же обозначениями, что и в § 2, имеем, если обозначить через J момент инерции молекулы,

$$J\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} = pE_e \sin\theta - pF\sin\varphi,$$

или, ввиду малости φ,

$$J\frac{d^2\varphi}{dt^2} + pF\varphi = pE_e \sin\theta. \tag{48}$$

Вспоминая, что $p\sin\varphi\sin\theta \approx p\varphi\sin\theta$ представляет собой проекцию момента молекулы на направление E_e, получаем после усреднения по всем значениям θ и умножения на n (число молекул в единице объема)

$$J\frac{d^2P}{dt^2} + pFP = \frac{2}{3}np^2E_e. \tag{48a}$$

Решение этого уравнения при $E_e \sim e^{i\omega t}$ имеет вид

$$P = \frac{2}{3}np^2\frac{E_e}{J(\omega_0^2 - \omega^2)} = \frac{2}{3}\cdot\frac{npE_e}{F\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}\right)}, \tag{48b}$$

где $\omega_0 = \sqrt{\frac{pF}{J}}$ представляет собой угловую частоту собственных колебаний. Так как эта частота имеет порядок 10^{13} сек.$^{-1}$, тогда как частота

[19] Я. И. Френкель, Изв. АН СССР, сер. физ., 3, 287, 1937.

вынужденных колебаний не превышает 10^{10} сек.$^{-1}$ (сантиметровые радиоволны), формула (48b) практически сводится к

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{np^2}{J} \cdot \frac{E_0}{\omega_0^2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{npE_e}{E},$$

т. е. к прежней формуле, характеризующей действие постоянного поля.

Этот вывод не учитывает того обстоятельства, что направление локального поля F не остается абсолютно неизменным, но через некоторые промежутки времени, равные в среднем τ (длительности оседлой жизни), резко изменяется. Таким образом, колебания осциллятора не успевают установиться, так как фаза их при каждом резком повороте молекулы неправильно меняется (причем накопленная энергия передается окружающим молекулам). Совершенно аналогичные условия рассматриваются в лоренцовской теории затухания колебаний, совершаемых электронами под действием световых волн в атомах или молекулах газа вследствие столкновений последних друг с другом. Влияние этих столкновений, как известно, эквивалентно некоторой силе трения, прямо пропорциональной скорости, причем коэффициент пропорциональности оказывается равным $\frac{2m}{\tau}$, где m — масса электрона, а τ — длительность свободного пробега молекул, т. е. средний промежуток времени между двумя последовательными столкновениями. Эти результаты лоренцовской теории («Stossdämpfung») могут быть полностью перенесены на нашу задачу. Таким образом, влияние крутых поворотов в направлении локального поля может быть учтено введением в правую часть уравнения (48) добавочного «фрикционного» члена $-\mu \frac{d\varphi}{dt}$ с «коэффициентом трения»

$$\mu = \frac{2J}{\tau}.$$

Мы получаем при этом

$$J \frac{d^2\varphi}{dt^2} + pF\varphi + \mu \frac{d\varphi}{dt} = pE_e \sin\theta \tag{49}$$

и далее, путем усреднения по всем ориентациям локального поля,

$$J \frac{d^2P}{dt^2} + pFP + \mu \frac{dP}{dt} = \frac{2}{3} np^2 E_e \tag{49a}$$

вместо уравнения (48a). В случае $E_e \sim e^{i\omega t}$ и $\omega \ll \omega_0$ решение этого уравнения сводится к формуле

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{np^2}{J} \cdot \frac{E_e}{\omega_0^2 + \frac{i\omega\mu}{J}},$$

или

$$P = \frac{2}{3} \cdot \frac{np}{F} \cdot \frac{E_e}{1 + \frac{i\omega\mu}{J\omega_0^2}}, \tag{49b}$$

внешне совершенно аналогичной формуле (46) второй теории Дебая. Между ними имеется, однако, одно существенное отличие. А именно: вместо времени релаксации τ, на которую умножается частота ω в формуле (46), в формуле (49b) при $\mu = \frac{2J}{\tau}$ фигурирует множитель

$$\tau' = \frac{2}{\omega_0^2 \tau}.$$

Таким образом, согласно формуле (46), отклонение P от значения, соответствующего постоянному полю, увеличивается с возрастанием времени релаксации τ, тогда как, согласно формуле (49b), оно должно при этом уменьшаться.

Последний результат в связи с тем обстоятельством, что время релаксации должно убывать с повышением температуры по формуле $\tau = \tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$, находится в полном противоречии с опытными данными, которые показывают, что диэлектрические потери в дипольной жидкости, определяемые мнимой частью диэлектрической постоянной, т. е. при $\omega\tau \ll 1$ прямо пропорциональные τ, с повышением температуры убывают в согласии с формулой Дебая (46). Более того, во многих случаях, особенно в случае больших молекул, радиус последних, вычисленный из экспериментального значения τ, найденного по этой формуле с помощью формулы Стокса и соотношения (45a), оказывается, по крайней мере в отношении порядка величины, в удовлетворительном согласии с другими оценками. Наличие такого согласия в случае больших молекул представляется вполне естественным, так же как и отсутствие его в случае маленьких молекул. С изложенной точки зрения остается, однако, непонятным тот факт, что диэлектрические потери в обоих случаях уменьшаются с повышением температуры.

Величина $\tau' = \frac{2}{\omega_0^2 \tau}$, заменяющая дебаевское время релаксации τ в формуле (49b), весьма мала в сравнении с τ (последнее не превосходит 10^{-10} сек., тогда как $\omega_0' \approx 10^{13}$ сек.$^{-1}$, так что $\tau' \approx 10$ сек.$^{-16}$). Поэтому фрикционные эффекты, в частности диэлектрические потери, обусловленные рассмотренным выше механизмом (связанным с изменением локального поля), чрезвычайно малы по сравнению с теми, которые наблюдаются на опыте в случае дипольных жидкостей как с большими, так и с малыми молекулами (меньше примерно в 10^6 раз). Отсюда следует, что указанный механизм затухания колебаний, даже в случае жидкостей с маленькими молекулами, не имеет практически никакого значения и что эффективный коэффициент трения μ уравнения (49) связан в основном с эффектами совершенно иного рода.

В своей последней работе Дебай (совместно с Раммом) пытается обобщить свою новую теорию поляризации дипольных жидкостей в постоянном поле на случай переменного поля, используя понятие локаль-

ного поля двояким образом: с одной стороны, как причину статической квазиупругой силы, стремящейся вернуть молекулу к равновесной ориентации, а с другой — как причину силы трения, испытываемого молекулами при их броуновском вращательном движении.

Эта внутренне противоречивая точка зрения приводит его к сохранению для коэффициента вращательной силы трения $\mu = \frac{1}{a}$ формулы Стокса, которая относится к случаю отсутствия ориентационно упругого эффекта. Не останавливаясь на довольно сложных (и по существу неверных) выводах работы Дебая и Рамма,[20] заметим лишь, что в случае сильного локального поля $\left(\frac{pF}{kT} \gg 1\right)$ получаемое ими выражение для поляризации в переменном поле совпадает с тем, которое дает формула (49b), если положить в ней

$$\mu = \frac{1}{a} = 2kT\tau,$$

согласно (45a).

По мнению Е. В. Кувшинского, трактовка Дебая и Рамма может быть оправдана, если взаимодействие молекулы с ее ближайшими соседями соответствует статическому (упругому) эффекту, а взаимодействие с более отдаленными молекулами, обусловливающее медленное вращение равновесной ориентации, соответствует эффекту трения. С этой точкой зрения вряд ли, однако, можно согласиться.

Можно было бы думать, далее, что сила трения $\mu \frac{d\varphi}{dt}$ обусловливается ангармоническим характером вращательных качаний, т. е. нелинейным характером зависимости междучастичных сил от величины отклонения, так же как и в случае твердых тел. Это представление трудно, однако, согласовать с резким возрастанием времени релаксации (т. е. трения) при понижении температуры.

П. П. Кобеко связывает эффекты ориентационного трения с изменением строения больших областей тела, соответствующим изменению ориентации его молекул («структурная релаксация»). С понижением температуры скорость этой релаксации быстро убывает, так что происходит как бы «замерзание» определенной ориентации молекул, которая не может меняться даже под действием практически постоянного поля. При этом диэлектрическая поляризация убывает, сводясь в пределе $T \to 0$ к величине, зависящей от электронной поляризации молекул. Однако разработка этой теории в количественной форме представляется весьма затруднительной.

---

[20] Основанных на интегрировании уравнения (44) для функции распределения в предположении, что потенциальная энергия равна сумме величин $-pE\cos\theta$ и $-pF\cos\vartheta$, характеризующих действие внешнего и внутреннего полей на молекулы (ϑ — угол между **E** и **p**); см.: P. Debye and W. Ramm, Ann. Phys., 28, 28, 1937.

§ 7. Ориентация неполярных молекул в переменных полях

Ориентация полярных (дипольных) молекул может быть определена косинусом угла θ, образуемого положительным направлением их электрического момента с каким-либо фиксированным направлением в пространстве. В случае неполярных молекул, у которых оба направления оси симметрии эквивалентны (именно этот случай мы будем иметь в виду в дальнейшем), представляется естественным определить ориентацию посредством шаровой функции второго порядка

$$P_2(\cos\theta) = \cos^2\theta - \frac{1}{3},$$

среднее значение которой для всевозможных ориентаций при условии их равной вероятности обращается в нуль [так же как и среднее значение функции $P_1(\cos\theta) = \cos\theta$]. Степень ориентации жидкости, состоящей из одинаковых молекул рассматриваемого («квадрупольного») типа, может быть определена средним значением предыдущего выражения или, вернее, трех аналогичных выражений для трех взаимно перпендикулярных осей x_1, x_2, x_3. Обозначая через θ_i угол, образуемый осью какой-либо молекулы с i-той осью координат, можно охарактеризовать среднее распределение их осей в пространстве тензором

$$s_{ik} = \overline{\cos\theta_i \cos\theta_k} - \frac{1}{3}\delta_{ik} \quad (i, k = 1, 2, 3),$$

диагональные слагающие которого ($i = k$) равны средним значениям функций P_2 ($\cos\theta$), причем сумма их обращается в нуль (так как, по определению, $\delta_{ik} = 1$ при $i = k$ и $\delta_{ik} = 0$ при $i \neq k$).

Этот тензор мы будем называть **тензором анизотропии**.

Если причины, вызывающие анизотропию жидкости, т. е. некоторую степень ориентации ее молекул, внезапно исчезли, то анизотропия должна также более или менее быстро исчезнуть. Мы предположим, что это исчезновение происходит по обычному релаксационному закону

$$\frac{ds_{ik}}{dt} = -\frac{1}{\tau} s_{ik}, \tag{50}$$

где τ — время релаксации, которое мы оставим неопределенным.

При наличии фактора, создающего анизотропию, к правой части этого уравнения необходимо прибавить некоторое выражение f_{ik}, характеризующее этот фактор, так что уравнение для s_{ik} принимает вид

$$\frac{ds_{ik}}{dt} = -\frac{1}{\tau} s_{ik} + f_{ik}. \tag{50a}$$

В случае ориентирующего фактора, не зависящего от времени, это уравнение сводится к соотношению $s_{ik} = \tau f_{ik}$. Так, например, если речь идет

об ориентации молекул жидкости внешним электрическим полем **E** со слагающими E_i, то можно положить

$$f_{ik} = \lambda E_i E_k + \mu \delta_{ik} E^2,$$

где λ и μ — коэффициенты пропорциональности. Из условия $s_{11} + s_{22} + s_{33} = 0$ следует, что $\mu = -\frac{\lambda}{3}$, так что предыдущее выражение сводится к

$$f_{ik} + \lambda \left(E_i E_k - \frac{1}{3} \delta_{ik} E^2\right). \tag{51}$$

Для определения коэффициента пропорциональности λ предположим, что электрическое поле направлено по первой оси ($E = E_1$, $E_2 = E_3 = 0$), и рассмотрим величину $s_{11} = \overline{\cos^2 \theta_1} - \frac{1}{3}$. Если молекулы ориентируются независимо друг от друга, то при угле θ_1, образуемом одной из них с направлением электрического поля, ее энергия равна

$$W = -\frac{1}{2} \alpha_1 E^2 \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{2} \alpha_2 E^2 \sin^2 \theta_1 = -\frac{1}{2} (\alpha_1 - \alpha_2) E^2 \cos^2 \theta_1 - \frac{1}{2} \alpha_2 E^2.$$

Отсюда для среднего значения $\cos^2 \theta_1$ получается выражение

$$\overline{\cos^2 \theta_1} = \frac{\int\limits_0^\pi \cos^2 \theta_1 e^{-\frac{W}{kT}} \sin \theta_1 d\theta_1}{\int\limits_0^\pi e^{-\frac{W}{kT}} \sin \theta_1 d\theta_1},$$

или

$$\overline{\cos^2 \theta_1} = \frac{\int\limits_{-1}^{+1} e^{\gamma \xi^2} \xi^2 d\xi}{\int\limits_{-1}^{+1} e^{\gamma \xi^2} d\xi},$$

где $\gamma = \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT} E^2$. При условии малости γ в сравнении с 1 (которое на практике всегда выполняется) предыдущая формула сводится к

$$\cos^2 \theta_1 = \frac{1}{3}\left(1 + \frac{4}{15} \gamma\right) = \frac{1}{3} + \frac{4}{45} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT} E^2.$$

так что

$$\tau f_{11} = \frac{4}{45} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT} E_1^2,$$

или, следовательно,

$$\lambda = \frac{4}{45} \cdot \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{kT\tau}. \tag{51a}$$

Совершенно аналогичные формулы получаются, разумеется, и в случае магнитного поля. Приведенные выше формулы позволяют решить вопрос об анизотропии жидкости, обусловленной действием поля переменной во времени величины или направления. Так, например, полагая $E=E_1=A\cos\omega t$, получаем для неисчезающих слагающих тензоров s_{ik} и f_{ik} $(i=k=1)$ соотношение

$$\frac{ds}{dt}+\frac{1}{\tau}s=\frac{2}{3}\lambda A^2\cos^2\omega t=\frac{1}{3}\lambda A^2(1+\cos 2\omega t).$$

Заменяя $\cos 2\omega t$ через $e^{i2\omega t}$, получаем в случае стационарного режима

$$s=\frac{1}{3}\tau\lambda A^2\left(1+\frac{e^{i2\omega t}}{1+i2\omega\tau}\right)=\frac{1}{2}s_0\left(1+\frac{e^{i2\omega t}}{1+i2\omega\tau}\right), \tag{52}$$

где s_0 — значение s при $\omega=0$, рассмотренное выше $\left(\text{т. е. } \frac{2}{3}\lambda\tau A^2\right)$.

Если поле E, сохраняя постоянную величину, поворачивается в плоскости (1, 2) с угловой скоростью ω, т. е. если $E_1=A\cos\omega t$, $E_2=A\sin\omega t$, $E_3=0$, то для неисчезающих слагающих тензора s_{ik} получаются следующие выражения:

$$s_{11}=\frac{1}{2}s_0\left(1+\frac{e^{i2\omega t}}{1+i2\omega\tau}\right),\quad s_{22}=\frac{1}{2}s_0\left(1-\frac{e^{i2\omega t}}{1+i2\omega\tau}\right),$$

$$s_{12}=-\frac{3i}{2}s_0\frac{e^{i2\omega t}}{1+i2\omega\tau}, \tag{52a}$$

причем, конечно, имеются в виду лишь вещественные части этих выражений. Наличие комплексного делителя $1+i2\omega\tau$ соответствует сдвигу фазы в осциллирующей части s_{ik}, т. е. отставанию направления преимущественной ориентации молекул от направления поля. Этим отставанием обусловливается вращательный момент M, уравновешиваемый силами трения.

В случае молекулы, ось которой образует угол θ с (мгновенным) направлением электрического поля $\mathbf{E}$, вращательный момент может быть вычислен по формуле $M=-\frac{\partial W}{\partial\theta}$, где W — приведенное выше выражение для энергии. Мы имеем, следовательно,

$$M=-\frac{1}{2}(\alpha_1-\alpha_2)A^2\sin 2\theta. \tag{53}$$

Для вычисления среднего значения этого момента, соответствующего выражениям (52а) для слагающих тензора анизотропии, преобразуем эти слагающие к координатной системе x_1', x_2', вращающейся вместе с электрическим полем так, что последнее остается параллельным оси x_1'. Обо-

значая угол между этой осью и неподвижной осью x_1 через $\varphi = \omega t$, имеем, согласно общей формуле для преобразования тензоров,

$$s'_{i'k'} = \sum_i \sum_k \alpha_{i'i} \alpha_{k'k} s_{ik},$$

где

$$\alpha_{i'i} = \cos(x'_{i'}, x_i),$$
$$s'_{12} = s_{11} \cos^2\varphi + 2s_{12} \cos\varphi \sin\varphi + s_{22} \sin^2\varphi,$$
$$s'_{12} = s'_{21} = (s_{22} - s_{11}) \sin\varphi \cos\varphi + s_{12} (\cos^2\varphi - \sin^2\varphi),$$
$$s'_{22} = s_{11} \sin^2\varphi - 2s_{12} \cos\varphi \sin\varphi + s_{22} \cos^2\varphi.$$

С другой стороны, по определению величин s'_{ik},

$$s'_{11} = \overline{\cos^2\theta} - \frac{1}{3}, \quad s'_{12} = \overline{\cos\theta \sin\theta},$$
$$s_{22} = \overline{\sin^2\theta} - \frac{1}{3}.$$

Сопоставляя второе из этих выражений с формулой (53), видим, что среднее значение момента M может быть представлено следующим образом:

$$\overline{M} = -\Delta\alpha A^2 s'_{12}. \tag{53a}$$

Полагая здесь $s'_{12} = \frac{1}{2}(s_{22} - s_{11}) \sin 2\varphi + s_{12} \cos 2\varphi$ и пользуясь формулами (52a), получаем

$$\overline{M} = \Delta\alpha A^2 \frac{s_0}{2} \left[\frac{e^{i2\varphi}}{1 + i2\omega\tau} \sin 2\varphi + 3i \frac{e^{i2\varphi}}{1 + i2\omega\tau} \cos 2\varphi \right].$$

Вещественная часть этого выражения равна

$$\frac{\Delta\alpha A^2 s_0}{2[1 + (2\omega\tau)^2]} [2\omega\tau (\sin^2 2\varphi + 3\cos^2 2\varphi) - 2\cos 2\varphi \sin 2\varphi].$$

После усреднения его по времени (напомним, что $\varphi = \omega t$), получаем

$$\overline{\overline{M}} = \Delta\alpha A^2 s_0 \frac{4\omega\tau}{1 + (2\omega\tau)^2},$$

и, так как $s_0 = \frac{2}{3} \lambda\tau A^2$ и $\lambda\tau = \frac{4\Delta\alpha}{45kT}$,

$$\overline{\overline{M}} = \frac{16}{135} \frac{(\Delta\alpha)^2}{kT} A^4 \frac{2\omega\tau}{1 + (2\omega\tau)^2}. \tag{53b}$$

Таким образом, среднее значение вращательного момента оказывается пропорциональным четвертой степени напряженности поля (что понятно,

так как при данной степени ориентации молекул момент пропорционален A^2, а степень ориентации также пропорциональна A^2). При $\omega\tau \ll 1$ $\overline{\overline{M}}$ возрастает пропорционально первой степени частоты вращения поля ω. Наоборот, при $\omega\tau \gg 1$ он убывает обратно пропорционально ω. Вращение молекул жидкости вокруг их собственных осей (перпендикулярных оси симметрии и плоскости, содержащей поле) мы будем в дальнейшем называть «спином» молекул. Благодаря трению, испытываемому при подобном спине каждой молекулой со стороны окружающей жидкости (и в случае стационарного режима уравновешивающему вращательный момент внешних сил), эта жидкость не может остаться в покоящемся состоянии, но должна постепенно завертеться в том же самом направлении.

Это явление увлечения жидкости вращающимся полем, действие которого сводится к ориентации ее молекул, было впервые наблюдено В. Н. Цветковым,[21] который, однако, вместо электрического поля применил поле магнитное, а в качестве жидкости воспользовался анизотропной жидкостью (т. е. «жидким кристаллом»). В этом случае ориентационный эффект, а вместе с ним и ротационный, оказываются значительно усиленными благодаря ориентационному взаимодействию молекул, сводящемуся к соединению их в более или менее значительные однородные в отношении ориентации группы, называемые «роями» (см. ниже). В случае обычных жидкостей ротационный эффект, аналогичный эффекту Цветкова, до сих пор никем не наблюдался, вероятно, по той причине, что для его обнаружения необходимо применять значительные скорости вращения (ввиду малости времени релаксации τ). Заметим, что подобный эффект должен наблюдаться также в жидкостях с полярными молекулами, в которых он, вообще говоря, должен быть выражен сильнее, чем в неполярных (так как вращательный эффект должен быть в этом случае пропорциональным не четвертой, а второй степени напряженности поля).

В классической гидродинамике Навье—Стокса частицы жидкости трактуются как материальные точки, для которых понятие собственного (осевого) вращения, или спина, не имеет смысла.

Поэтому гидродинамика не знает иной формы вращательного движения жидкости, кроме той, которая соответствует трансляции ее молекул. Вследствие этого обстоятельства угловая скорость жидкости в какой-либо точке $\boldsymbol{\omega}$ может быть определена как вихрь ее поступательной скорости $\mathbf{v}$ (деленный пополам), согласно формуле $\boldsymbol{\omega} = \frac{1}{2} \operatorname{rot} \mathbf{v}$.

Это определение вихревого движения остается в силе и для таких жидкостей, молекулы которых не могут быть уподоблены точкам, но должны трактоваться как маленькие твердые тела. Последним при этом необходимо приписывать, помимо трех поступательных степеней свободы, три вращательные степени свободы, с которыми и связано явление спина. В случае полярных молекул или неполярных молекул палочкообразной

[21] В. Н. Цветков, Acta Physicochimica URSS, **10**, 555, 1939.

формы, обладающих симметрией по отношению к продольной оси, вращение вокруг этой оси можно не принимать во внимание, характеризуя спин молекул скоростью изменения ориентации их оси симметрии, как это мы и делали выше.

Необходимо отметить, что введение внутренних, или спиновых, степеней свободы молекул связано с весьма радикальным видоизменением и обобщением классической гидродинамики. Дело касается не только учета ориентационных эффектов, которыми мы занимались выше, но также и учета взаимодействия между поворотами молекул вокруг собственных осей, с одной стороны, и поступательным движением их центров тяжести (трансляцией) — с другой. Это взаимодействие должно характеризоваться прежде всего уже упоминавшимися выше силами трения, стремящимися превратить спин молекул (частично) в вихревое движение жидкости или, наоборот, создать спин за счет последнего и в конечном счете свести относительную скорость спина (т. е. скорость вращения молекулярных осей по отношению к рассматриваемому элементу объема жидкости) к нулю. Отсюда следует, что при неодинаковости скорости спина Ω и скорости вращения жидкости ω вокруг одной и той же, скажем, третьей оси каждый элемент объема жидкости dV испытывает со стороны окружающей жидкости силу трения с моментом dM, пропорциональным произведению $(\Omega-\omega)\,dV$. Следует при этом отличать момент $dM'= =-\mu(\Omega-\omega)dV$ (μ — коэффициент пропорциональности), тормозящий спин молекул, от равного ему, но противоположно направленного момента $dM''=\mu(\Omega-\omega)dV$, стремящегося ускорить вихревое вращение элемента dV и представляющего собой момент движущих сил, приложенных к центрам тяжести молекул, заключенных в этом элементе (тогда как вектор $d\mathbf{M}'$ представляет собой результирующий момент испытываемых ими сил). Впрочем, равенство $d\mathbf{M}'=-d\mathbf{M}''$ имеет место лишь при неучете (или отсутствии) каких-либо сил, помимо сил трения. При наличии внешнего ориентирующего поля к вектору $d\mathbf{M}'$ необходимо прибавить момент внешних сил $d\mathbf{M}_e=\overline{\mathbf{M}}dV$, где $\overline{\mathbf{M}}$ определяется формулой (53b), и, кроме того, учесть инерционные силы, связанные с изменением скорости спина Ω. Обозначая момент инерции одной из молекул (вокруг оси x_3) через j_3, а число молекул в единице объема через n, имеем

$$nj_3\frac{d\Omega_3}{dt}=\overline{M}_3-\mu(\Omega_3-\omega_3). \tag{54}$$

Составляя аналогичное уравнение для трансляционного момента количества движения в элементе объема dV, получаем

$$nm(dV)^{2/3}\frac{d\omega_3}{dt}\approx nm\overline{r}^2\frac{d\omega_3}{dt}=\mu(\Omega_3-\omega_3)+T_{12}-T_{21},$$

где T_{12} и T_{21} — слагающие тензора напряжений, который в классической гидродинамике (и теории упругости) считается симметричным. Эта сим-

метричность вытекает из обращения в нуль левой части последнего уравнения в пределе при $dV \to 0$ [$(dV)^{1/3}$ — линейные размеры элемента dV, т. е. его радиус инерции] и при неучете сил трения, обусловленных несовпадением спиновой и вихревой скоростей вращения. При учете этих сил обычное условие симметрии $T_{12}=T_{21}$ заменяется следующим, более общим соотношением:

$$T_{12} - T_{21} = \mu (\omega_3 - \Omega_3). \tag{54a}$$

Для дальнейшего развития намеченной выше «гидродинамики молекул со спином» необходимо связать вектор спиновой скорости $\mathbf{\Omega}$ с тензором анизотропии s_{ik} (или, в случае полярных молекул, с вектором средней ориентации последних, т. е. с электрической поляризацией **P**).

Следует, однако, иметь в виду, что *в принципе* эти величины являются независимыми друг от друга. Так, например, при отсутствии какой-либо преимущественной ориентации молекул или же при сохранении неизменной во времени ориентации все они могут вращаться сходным образом около одной и той же оси (см. следующий параграф).

§ 8. Ориентация молекул в потоке жидкости и тепловые флуктуации анизотропии

Мы не будем пытаться развить теорию связи спина молекул с вихревым движением жидкости и перейдем к рассмотрению связи между ориентацией молекул или, вернее, обусловленной этой ориентацией степенью анизотропии жидкости и *скоростью деформации последней при течении без вращения*. Эта скорость характеризуется тензором со слагающими

$$e_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_k} + \frac{\partial v_k}{\partial x_i}\right),$$

который можно было бы назвать тензором *градиента скорости*.

Деформация, описываемая этим тензором, сводится, как известно, к трем растяжениям или сжатиям по трем взаимно перпендикулярным направлениям, называемым осями тензора e_{ik}.

Естественно ожидать, что подобная деформация должна сопровождаться частичной ориентацией молекул, так чтобы длинные оси их располагались преимущественно в направлении удлинения (точнее, наибольшей скорости удлинения).

При этом ориентирующее действие деформации должно, очевидно, ограничиваться тем промежутком времени, в течение которого эта деформация происходит; при прекращении ее вызванная ею анизотропия жидкости сохраняется в течение некоторого времени τ и должна постепенно рассасываться по экспоненциальному закону $e^{-\frac{t}{\tau}}$. Отсюда ясно, что зависимость тензора анизотропии s_{ik} от тензора деформации должна вы-

ражаться уравнением вида (50a), в котором слагающие тензора f_{ik} можно считать пропорциональными слагающим тензора e_{ik} (при не слишком больших градиентах скорости).

Учитывая то обстоятельство, что $\sum_i s_{ii}=0$, мы должны положить

$$f_{ik}=\lambda\left(e_{ik}-\frac{1}{3}\delta_{ik}e\right), \tag{55}$$

где $e=e_{11}+e_{22}+e_{33}=\operatorname{div}\mathbf{v}$ — скорость относительного расширения жидкости. В случае несжимаемой жидкости $e=0$ и формула (55) сводится к $f_{ik}=\lambda e_{ik}$.

Если течение жидкости имеет установившийся (стационарный) характер, то уравнение (50a) при этом условии дает

$$s_{ik}=\tau\lambda e_{ik}. \tag{55a}$$

Предположим, например, что жидкость течет в направлении оси $x_1=x$ со скоростью $v_1=v_x$, изменяющейся в направлении $x_2=y$ (как это имеет место на самом деле в пограничном слое жидкости, обтекающей твердую стенку). Единственная неисчезающая слагающая тензора e_{ik} сводится в этом случае к $e_{12}=e_{21}=\frac{1}{2}\frac{\partial v_x}{\partial y}$. Вводя новую систему координат $x_1'=x'$, $x_2'=y'$, повернутую на 45° относительно исходной, и относя слагающие тензора e_{ik} к этой системе, получаем

$$e_{11}'=e_{12}=\frac{1}{2}\cdot\frac{\partial v_x}{\partial y};\quad e_{22}'=-e_{12};\quad e_{12}'=0.$$

Таким образом, деформация жидкости, связанная с рассматриваемым течением, сводится к ее непрерывному растяжению в направлении одной из биссектрис угла между исходными осями x и y и сжатию в направлении второй биссектрисы, перпендикулярной к первой. Отсюда следует, что молекулы жидкости должны ориентироваться своими осями в направлении первой из биссектрис, подобно тому как если бы в этом направлении на них действовало внешнее электрическое поле.

При наличии у молекулы оптической анизотропии эта ориентация должна проявляться в двойном лучепреломлении, аналогичном керровскому. Разность показателей преломления μ_1' и μ_2'' для световых колебаний с электрическим вектором, параллельным соответственно осям x_1' и x_2'', выражается формулой

$$\mu_1'-\mu_2'=C\frac{\partial v_x}{\partial y},$$

которая была предложена еще Максвеллом (коэффициент пропорциональности C называется константой Максвелла).

Эта формула подтверждается на опыте как для чистых жидкостей, так и для растворов веществ с сильно вытянутыми (в частности, высокополимерными) молекулами вплоть до самых больших градиентов скорости

порядка 10^4 сек.$^{-1}$ При больших градиентах, однако, одна из главных осей тензора анизотропии оказывается в последнем случае повернутой на угол $\alpha < 45°$ по отношению к направлению течения, причем этот угол, характеризующий преимущественную ориентацию осей молекул, уменьшается с возрастанием градиента скорости $\frac{\partial v_x}{\partial y}$.

Это обстоятельство объясняется следующими соображениями, которые были высказаны рядом авторов (Куном, Бёдером и др.)[22] и могут служить основой молекулярно-кинетической теории рассматриваемых явлений.

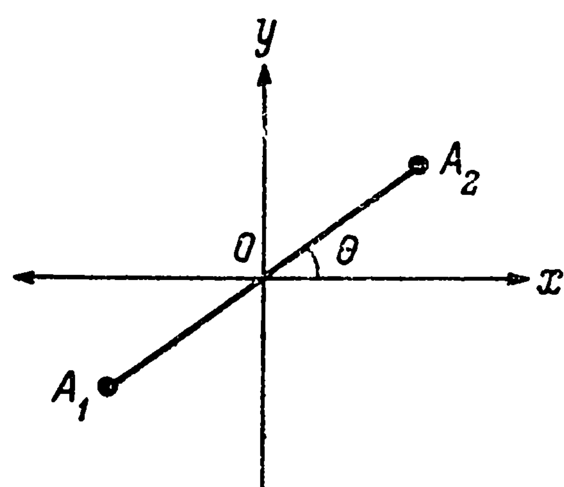


Рис. 38.

Молекулу растворенного вещества A_1A_2 будем трактовать как тонкий стержень длиной s, а растворитель — как непрерывную среду, образованную бесконечно малыми частицами. Предположим далее, что центр O молекулы A движется с той же скоростью u_0, что и окружающая жидкость в соответствующей точке. Если ось молекулы образует с направлением течения (осью x) угол θ, то при неизменности этого угла скорость жидкости относительно концов молекулы A_1 и A_2 должна равняться $v = \frac{s}{2} g \sin\theta$, где $g = \frac{\partial u_x}{\partial y}$ — градиент скорости в O (рис. 38).

Составляющие этой относительной скорости в продольном направлении, равные (на обоих концах молекулы) $\frac{1}{2} gs \cdot \sin\theta \cos\theta$, должны растягивать или сжимать молекулу (это обстоятельство должно приниматься во внимание при определении результирующего двойного лучепреломления), в то время как поперечные составляющие относительной скорости стремятся повернуть молекулу в определенном направлении (по часовой стрелке, если $g > 0$, и против часовой стрелки, если $g < 0$). Если эффектом инерции можно пренебречь, то молекула должна поворачиваться с такой угловой скоростью $\dot{\theta}$, чтобы линейная скорость ее концов $\frac{1}{2} s\dot{\theta}$ совпадала с поперечной слагающей скорости жидкости. Отсюда для $\dot{\theta}$ получается выражение

$$\dot{\theta} = -g \sin^2\theta. \tag{56}$$

Заметим, что среднее значение этой спиновой скорости растворенных молекул $\bar{\dot{\theta}} = \Omega_3$ равно $\frac{1}{2} g$.

Обозначим через $\rho(\theta) d\theta$ относительное число молекул A_1A_2, оси которых образуют с направлением потока угол, заключенный между θ и $\theta + d\theta$.

[22] W. Kuhn, Kolloid-Z., **62**, 269, 1933; P. Böder, Z. Phys., **75**, 258, 1932; см. также: J. M. Burgers. Second Report on Viscosity and Plasticity, Ch. III. Amsterdam, 1938.

При отсутствии какого-либо иного движения молекул, кроме рассматриваемого неравномерного вращения их, обусловленного течением окружающей жидкости, условие стационарности распределения сводится к равенству

$$\rho\dot{\theta} = \text{const}, \tag{56a}$$

которое в связи с (56) дает

$$\rho = \frac{\text{const}}{\sin^2\theta}.$$

Таким образом, направлением преимущественной ориентации молекулярных осей является в этом случае направление потока x (а не направление биссектрисы угла $x0y$).

Положение существенным образом изменяется при учете вращательного теплового (броуновского) движения рассматриваемых молекул в окружающей жидкости. Это движение при неравномерном распределении их по углам θ, т. е. при зависимости ρ от θ, сводится к диффузии в сторону, соответствующую уменьшению ρ. При таких условиях к левой части уравнения (56a) необходимо прибавить диффузионный член $-D\frac{\partial\rho}{\partial\theta}$, так что условие стационарности принимает вид

$$\rho\dot{\theta} - D\frac{\partial\rho}{\partial\theta} = \text{const} = C, \tag{57}$$

где D — коэффициент вращательной диффузии (в плоскости $x0y$).

Если диффузионный член имеет преобладающее значение (что на самом деле имеет место при не слишком больших размерах растворенных молекул), то функция распределения ρ мало отклоняется от постоянного значения $\rho_0 = \frac{1}{2\pi}$. Полагая $\rho = \rho_0 + \rho_1$, где $\rho_1 \ll \rho_0$, мы можем переписать уравнение (57) в следующем приближенном виде:

$$\rho_0\dot{\theta} - D\frac{\partial\rho_1}{\partial\theta} = C. \tag{57a}$$

Полагая здесь по-прежнему $\dot{\theta} = -g\sin^2\theta$, получаем

$$\rho_1 = \left(-\frac{C}{D} - \frac{\rho_0 g}{2D}\right)\theta + \frac{\rho_0 g}{4D}\sin 2\theta.$$

Первый член этого выражения должен, очевидно, обращаться в нуль (из условия однозначности ρ_1). Таким образом, функция распределения выражается в первом приближении формулой

$$\rho = \rho_0\left(1 + \frac{g}{4D}\sin 2\theta\right), \tag{57b}$$

которая показывает, что направление преимущественной ориентации молекул образует угол в 45° с направлением потока в согласии с результатом изложенной выше формальной теории.

Более точное выражение для функции ρ может быть найдено путем разложения в ряд по степеням параметра $\frac{g}{2D}$, который в случае больших градиентов или больших молекул может быть не очень мал и даже велик в сравнении с единицей. В последнем случае разложение в ряд следует вести по степеням $\frac{2D}{g}$, причем ориентация молекул приближается к той, которая соответствует $D=0$, т. е. $\theta=0$.

Заметим, что порядок величины коэффициента диффузии D может быть определен с помощью формулы $\frac{1}{\alpha}=\pi\mu\left(\frac{s}{2}\right)^3=\frac{\pi}{8}s^3\mu$ для вращательной подвижности α стерженька длиной s в жидкости с вязкостью μ в связи с соотношением Эйнштейна $\frac{D}{\alpha}=kT$. Таким образом,

$$D=\frac{8kT}{\pi\mu s^3}.$$

Это выражение отличается лишь несущественным множителем порядка единицы от дебаевской формулы (1а) и (1б), полученной для сферы диаметра s.

Изложенная теория без труда обобщается на случай ориентации и вращения молекул в пространстве (а не в плоскости). Мы не будем, однако, останавливаться на этом вопросе и отметим лишь, что распространение ее на жидкость, состоящую сплошь из молекул рассматриваемого типа, требует существенного корректива, связанного с учетом взаимодействия этих молекул друг с другом, т. е. их взаимной ориентации (см. следующий параграф).

Возвращаясь к рассмотренной выше формальной теории ориентации молекул жидкости при наличии градиента скорости, заметим, что подобная ориентация обнаруживается при движении совершенно другого характера, чем обычное вязкое течение, а именно при распространении через жидкость продольных звуковых волн. Хотя эти волны заключаются в первую очередь в сжатии и разрежении жидкости, однако они неизбежно связаны также с изменением формы, т. е. сдвигами, которые и обусловливают ориентационный эффект. Если период звуковых колебаний велик по сравнению с временем релаксации τ, фигурирующим в уравнении (50а), то для определения ориентационного эффекта мы можем воспользоваться статическими соотношениями

$$\frac{1}{\tau}s_{ik}=\lambda\left(e_{ik}-\frac{1}{3}e\delta_{ik}\right),$$

которые в рассмотренном случае, когда отлична от нуля лишь слагающая $e_{11}=\frac{\partial v_x}{\partial x}$ (x — направление распространения волн), сводятся к формулам

$$s_{11}=\frac{2}{3}\lambda\tau e_{11},\quad s_{22}=s_{33}=-\frac{1}{3}\lambda\tau e_{11}. \tag{58}$$

Эти формулы показывают, что в тех местах, где жидкость испытывает расширение $s_{11}>0$, молекулы ориентируются преимущественно в продольном направлении, а в местах сжатия — в поперечных направлениях. В обоих случаях наибольшая разность показателей преломления получается для таких световых волн, в которых колебания электрического вектора происходят в продольном и в поперечном направлениях по отношению к звуковым волнам. Появление двойного преломления в вязких жидкостях с анизотропными молекулами под влиянием бегущих или стоячих ультразвуковых волн было наблюдено экспериментально впервые Люка [23] (с касторовым маслом), а затем более подробно изучено Петралия.[24] Последний пользовался стоячими ультразвуковыми волнами, пропуская через жидкость пучок световых лучей, параллельных плоскости волн и поляризованных под углом 45° к этой плоскости. При рассмотрении прошедшего света в скрещенных николях наблюдался ряд равноотстоящих светлых полос, соответствующих пучностям ультразвуковых колебаний. Эти эффекты оказались выраженными еще более резко в случае суспензий с иглообразными кристаллическими частицами.

Результаты опытов Петралия находятся в полном согласии с приближенной теорией, соответствующей предположению о чрезвычайной малости времени релаксации τ исследованных жидкостей в сравнении с периодом примененных ультразвуковых колебаний. Если отбросить это предположение, выражения (58) должны быть заменены следующими:

$$\frac{ds_{11}}{dt}+\frac{1}{\tau}s_{11}=\frac{2}{3}\lambda e_{11},\quad s_{22}=s_{33}=-\frac{1}{2}s_{11}. \tag{58a}$$

В случае гармонических колебаний с (ультразвуковой) частотой $\nu=\frac{\omega}{2\pi}$ e_{ik} и s_{ik} можно считать пропорциональными $e^{i\omega t}$, так что первое из уравнений (58a) сводится к

$$\left(i\omega+\frac{1}{\tau}\right)s_{11}=\frac{2}{3}\lambda e_{11},$$

откуда

$$s_{11}=\frac{2}{3}\cdot\frac{\lambda\tau e_{11}}{1+i\omega\tau}. \tag{58b}$$

Отсюда видно, что при $\omega\tau\gg 1$ рассматриваемый эффект исчезает (так как колебания молекул не успевают следовать за ультразвуковыми колебаниями).

---

[23] R. Lucas, Compt. Rend., **206**, 827, 1938.

[24] S. Petralia, Nuovo Cimento, **17**, 378, 1940.

Так как степень анизотропии жидкости колеблется под влиянием ультразвуковых волн не только в пространстве, но и во времени, модулируя фазы монохроматических световых лучей с тем или иным направлением поляризации, которые проходят через жидкость, при спектральном исследовании этих лучей мы должны были бы обнаружить наряду с несмещенной линией ν' две линии, смещенные относительно нее в противоположные стороны на частоту ультразвуковых колебаний.

Эффект этот практически не наблюдается вследствие крайней малости частоты даже самых высоких ультразвуков в сравнении с частотой световых колебаний.

Мы можем, однако, ожидать, что аналогичные эффекты будут наблюдаться при рассеянии света на гиперзвуковых волнах, составляющих основную часть теплового движения в жидких (и твердых телах) в случае жидкостей с оптически анизотропными молекулами.

Следует отличать при этом рассеяние света на звуковых волнах, сопровождающееся модуляцией амплитуды рассеянных световых колебаний (см. гл. IV, § 8), от прохождения (поляризованного) света через оптически неоднородную среду, сопровождаемого модуляцией фазы прошедших световых колебаний.[25] В обоих случаях частота модуляции равна частоте звуковых колебаний. В первом случае, однако, несмещенная спектральная линия либо вовсе отсутствует в рассеянных лучах, либо же присутствует с относительно малой интенсивностью, во втором — она должна быть несравненно интенсивнее обеих смещенных частот. Влияние теплового движения в твердых и жидких телах на проходящий свет до сих пор не исследовалось.

§ 9. Тепловые флуктуации анизотропии жидкостей и обусловленное ими светорассеяние

Тепловое движение в жидкости, состоящей из более или менее сложных молекул, может быть описано как суперпозиция поступательных колебаний в форме продольных и поперечных волн, обусловленных поступательным движением центров тяжести молекул, и угловых колебаний, или ориентационных волн, обусловленных вращательными колебаниями молекул относительно трех (или в случае двухатомных молекул двух) взаимно перпендикулярных осей. Эти две составляющие теплового движения не независимы в том смысле, что поступательные колебания должны сопровождаться вторичными изменениями ориентации, типа рассмотренных в предыдущем параграфе для случая продольных волн, тогда

[25] Эксперименты Петралия относятся именно к этому второму эффекту. Подобная же интерпретация применима и к экспериментам по дифракции неполяризованного света на обычных ультразвуковых волнах. Эти эксперименты интерпретировались сначала с точки зрения старой теории Бриллюэна, которая в действительности относится к рассеянию света. Более точная теория впервые была дана Раманом и Нажендра Натом, а позднее, в более общем виде, — самим Бриллюэном.

как угловые колебания могут сопровождаться вторичными трансляционными. Эта корреляция между двумя типами движения вполне аналогична взаимосвязи между акустической и оптической ветвями колебаний ионного кристалла в теории Борна—Кармана. Тем не менее колебания, составляющие тепловое движение как в жидкости, так и в твердом теле, состоящем из отдельных недиссоциированных молекул, могут быть классифицированы как существенно поступательные — с ориентационным «сопровождением», и существенно угловые — с возможным трансляционным «сопровождением».

Если молекулы обрадают оптической анизотропией, их тепловое движение должно приводить к дополнительному (по отношению к тому, которое возникло бы при тех же условиях, но в отсутствие анизотропии) «угловому» рассеянию света, которое в свою очередь может быть подразделено на две части: одну, обусловленную вращательным движением, независимо от поступательного («чисто вращательная» часть), и другую, обусловленную вращательным «сопровождением» поступательного движения («поступательно-вращательная» часть). Вторая часть светорассеяния должна, далее, подразделяться на две составляющие, зависящие соответственно от продольной и поперечной компонент поступательного движения. Мы обозначим их для краткости через l_a и t_a.

Следует заметить, что дополнительное рассеяние, представляющее l_a и t_a, обусловлено только такими упругими волнами, длина которых удовлетворяет соотношению Брэгга $2\lambda \sin \theta = \lambda'$, как и в случае основной составляющей рассеяния, обусловленной гиперзвуковыми волнами (l). Составляющая l_a должна быть относительно очень слаба и, если падающий свет поляризован, зависеть от типа поляризации. При этом показатель преломления возрастает для световых колебаний, которые параллельны предпочтительной ориентации молекул, и последняя изменяется вдоль нормали к фронту волны — от продольной к поперечной (ср. с теорией, развитой в предыдущем параграфе).

Более интересная (и поучительная) ситуация имеет место в случае t_a — для одних только поперечных волн. В этом случае, если молекулы оптически изотропны, какое-либо рассеяние вообще отсутствует. Более того, поперечные волны, частота которых лежит в гиперзвуковой области (10^{10} сек.$^{-1}$) и для которых условие Брэгга может быть удовлетворено, должны в случае обыкновенных жидкостей сильно з а т у х а т ь, поскольку эта частота по порядку соответствует времени релаксации жидкостей τ при обычных температурах. Можно легко показать, что подобное затухание должно приводить к расширению соответствующего рэлеевского дублета; если это расширение достаточно велико, дублет должен свестись к диффузной полосе определенной ширины. Если наряду с упругими поперечными колебаниями жидкости принимать во внимание подобного же рода сдвиги, обусловленные флуктуациями энтропии, необходимо ввести третью — несмещенную — рэлеевскую линию, так что в действительности поперечные смещения анизотропных молекул, связанные

с их вращением, должны приводить к появлению триплета, а не дублета, совершенно подобно тому как это должно быть с обычным рэлеевским триплетом в жидкостях с изотропными молекулами. Этот «t_a-триплет» должен отличаться от предшествующего (l_a) в четырех отношениях.

1. Для данного значения угла рассеяния θ и соответственно эффективной длины волны $\lambda = \frac{\lambda'}{2 \sin \theta}$ ширина t_a-триплета в отсутствие затухания должна быть меньше ширины обычного l_a-триплета, поскольку она равна частоте ν_t поперечных колебаний, которая меньше, чем частота продольных колебаний с той же длиной волны ν_l $\left(\text{отношение } \frac{\nu_t}{\nu_l} \text{ равно отношению соответствующих скоростей распространения}\right)$.

2. В действительности все три линии t_a должны расширяться, в результате затухания, в диффузную полосу.

3. Рассеянное излучение, образующее эту полосу, будучи обусловлено вторичным угловым смещением анизотропных молекул, должно быть деполяризовано точно таким же образом, как излучение, рассеянное на первичных угловых флуктуациях (см. ниже).

4. Наконец, t_a-рассеяние должно возрастать с увеличением степени оптической анизотропии молекул.

Дополнительное рассеяние света, сопровождаемое всеми указанными здесь особенностями, было в действительности обнаружено экспериментально в 1930 г. Е. Ф. Гроссом,[26] который показал, что рэлеевские линии в жидкостях характеризуются наличием деполяризованного «фона» с распределением интенсивности, довольно быстро спадающей с удалением от центра (соответствующего несмещенной линии).

Этот деполяризованный фон, который особенно велик в случае жидкостей с анизотропными молекулами, обычно именуется «крыльями» рэлеевской линии, хотя сам Гросс предпочитает обозначать последним термином ту часть рассеянного излучения, которая смещена (по частоте) значительно дальше от центра линии (на величину порядка 10^{12} сек.$^{-1}$) и которая соответствует низкочастотной рамановской линии, обнаруженной им в спектре тех же веществ, находящихся в кристаллическом состоянии.

Гросс показал, что ширина его «фона», которая обычно равна по порядку величины 10^{11} сек.$^{-1}$ (10—20 см$^{-1}$ по шкале волновых чисел), возрастает с уменьшением вязкости жидкостей — как для одних и тех же жидкостей при возрастании температуры, так и для различных жидкостей. Более того, он показал, что ширина фона может быть приближенно идентифицирована с обратным значением времени релаксации τ, опреде-

---

[26] E. Gross und M. Fuchs, J. Phys. et Radium, 6, 457, 1935; 7, 113, 1936; E. Gross, Nature, 126, 201, 603, 1930; 129, 772, 1932. См. также: Е. Ф. Гросс и А. И. Раскин и Е. Ф. Гросс и А. В. Коршунов, Изв. АН СССР, сер. физ., 4, 29 и 32, 1940.

ляемого формулой Дебая $\tau=\frac{4\pi\mu a^3}{kT}$ (μ — вязкость жидкости). Подобная идентификация возможна в случае монохлорбензола, молекулы которого, помимо того что они оптически анизотропны, обладают постоянными дипольными моментами, обнаруживаемыми при электрической поляризации этого вещества, возникающей в низкочастотных переменных полях. В случае других неполярных веществ с оптически анизотропными молекулами, например бензофенона, Гросс показал, что ширина деполяризованного фона изменяется с температурой обратно пропорционально вязкости.

По мнению Гросса, интерференционное условие Бриллюэна $2\lambda \sin\theta = \lambda'$, определяющее ширину рэлеевского дублета, не играет роли для окружающего последний фона, ширина которого ограничивается лишь условием $\Delta\nu \leqslant \frac{1}{\tau}$ (ср. гл. IV, § 9) и может поэтому намного превышать ширину дублета $\Delta\nu' = \nu$. На самом деле условие Бриллюэна следует приложить как к l (продольному)-, так и к t (или, точнее, t_a)-дублетам, однако в более общей форме, с учетом з а т у х а н и я соответствующих волн.

Система затухающих звуковых волн, распространяющихся в положительном направлении оси x, т. е. характеризуемая формулой

$$\psi = Ae^{-\beta x + i(kx-\omega t)} \quad (x \geqslant 0),$$

где $k=\frac{2\pi}{\lambda}$ и $\omega = 2\pi\nu$, может быть представлена с помощью интеграла Фурье в виде суперпозиции множества незатухающих волн с той же самой частотой ω и с всевозможными волновыми числами $q=\frac{2\pi}{\lambda}$, причем амплитуды этих волн отличны от нуля практически лишь в интервале ширины $\Delta q = \beta$ (на шкале волновых чисел) относительного среднего значения $p=k$. В самом деле, полагая

$$\psi(x,\ t) = \int\limits_{-\infty}^{+\infty} \varphi(q)\, e^{i(qx-\omega t)} dq,$$

имеем (при постоянном значении ω):

$$\varphi(q) = \frac{1}{2\pi}\int\limits_0^{\infty} \psi(x,\ t)\, e^{-iqx} dx = \frac{1}{2\pi} Ae^{-i\omega t}\int\limits_0^{\infty} e^{-[\beta + i(q-k)]x} dx,$$

т. е.

$$\varphi(q) = \frac{A}{2\pi}\cdot\frac{1}{\beta + i(q-k)}, \tag{59}$$

или

$$|\varphi(q)|^2 = \frac{A^2}{4\pi^2}\cdot\frac{1}{\beta^2 + (q-k)^2}. \tag{59a}$$

Максимум этого выражения соответствует $q=k$, причем полуширина его имеет порядок β.

Отсюда следует, что в рассеянии световых волн на данный угол 2θ принимают участие не только такие гиперзвуковые волны, для которых условие Бриллюэна $2\lambda \sin \theta=\lambda'$ выполняется точно, но и все волны, волновые числа которых лежат в интервале $\Delta k=\beta$, содержащем вышеуказанное значение $\frac{2\pi}{\lambda}$. Соответствующий интервал частот $\Delta\omega=\beta v$, где v — скорость звука, и представляет собой ширину каждой из компонент рэлеевского дублета. Если эта ширина много больше расстояния между обеими компонентами $2\nu=\frac{2v}{\lambda}$, т. е. если $\beta \gg \frac{2\pi}{\lambda}$, последние должны сливаться друг с другом (и с несмещенной линией, обусловленной флуктуациями энтропии) в диффузную полосу.

Это условие не может, очевидно, выполняться в случае продольных волн, так как последние испытывают очень слабое затухание при своем распространении. Оно должно, однако, удовлетворяться в случае поперечных волн, частота которых значительно меньше обратного значения максвелловского времени релаксации $\tau=\frac{\eta}{G}$, где G — модуль сдвига рассматриваемой жидкости, а η — ее вязкость. Как было показано в § 8 предыдущей главы, коэффициент затухания на расстоянии, равном длине волны $\beta\lambda=\alpha$, равен в этом случае $(\omega\tau \ll 1)2\pi$; это означает, что при $\omega \ll \frac{1}{\tau}$ ширина фона $\Delta\nu$ должна быть больше ширины рэлеевского дублета (для поперечных волн), вытекающей из теории Бриллюэна.

Предыдущие соображения не дают, однако, количественного согласия с экспериментальными результатами Гросса. Заметим, что время релаксации, определяемое формулой Дебая, которой пользовался Гросс [27] при сопоставлении ширины фона с теоретическими данными в случае монохлорбензола, практически совпадает с временем релаксации $\tau=\tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$, фигурирующим в выражении для коэффициента вязкости, согласно нашей теории (гл. IV, § 2), а именно $\eta \approx \frac{kT}{\pi\delta^3}\tau$, поскольку $\delta \sim \alpha$.

Распределение интенсивности в фоне (который некоторые авторы отождествляют с «крыльями» рэлеевской линии) определяется формулой (59а), где $q-k$ обозначает расстояние от центра рэлеевской линии (или, точнее, от соответствующей компоненты идеального дублета), измеренное в волновых числах.

Эта формула согласуется с экспериментальными данными, как видно из рис. 39, на котором сплошная линия соответствует распределению интенсивностей, полученному экспериментально Баи.[28] Этот автор по-

[27] E. Gross, Compt. Rend. Acad. Sci. USSR, 28, 786, 1940.
[28] K. Bai, Proc. Indian Acad. Sci., 13, 439, 1941.

казал, что распределение интенсивности может быть представлено формулой экспоненциального типа

$$I \sim e^{-\gamma|q-k|}$$

с эффективной шириной $1/\gamma$, которая возрастает с уменьшением вязкости жидкости. Теоретическое выражение (59a) также, однако, согласуется, в пределах ошибок опыта, с результатами Баи.

Заметим, что коэффициент пропорциональности A в (59a) должен быть пропорционален величине оптической анизотропии молекул, что также согласуется с экспериментальными данными.

Мы не будем углубляться в этот вопрос и ограничимся следующими замечаниями.

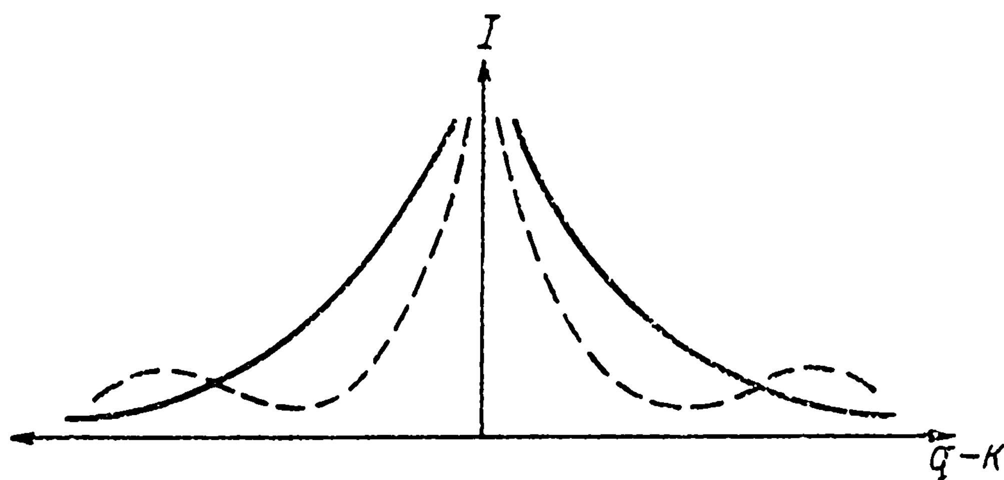


Рис. 39.

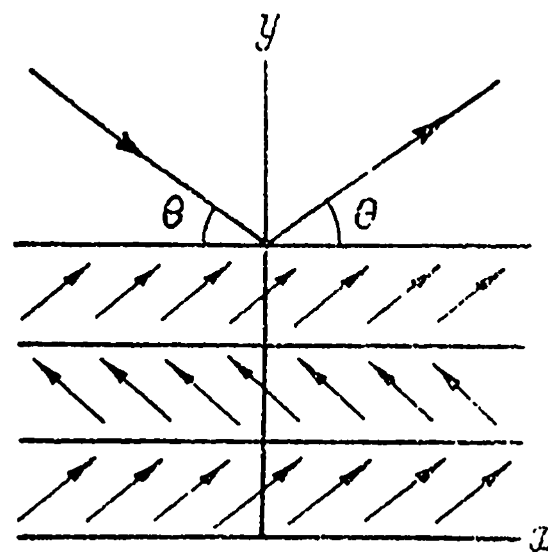


Рис. 40.

Если плоские поперечные волны распространяются в направлении оси y, скажем, вверх, причем частицы колеблются в направлении оси x (рис. 40), то градиент скорости $\frac{\partial v_x}{\partial y}$ оказывается попеременно положительным и отрицательным, так что преимущественное направление ориентации молекул (в случае, если последние имеют стержнеобразную форму) будет образовывать угол в 45° с нормалью к плоскости волн (как показано стрелочками на рис. 40). В случае медленных колебаний степень ориентации определяется формулой (55a), тогда как в случае быстрых колебаний с частотой, равной или большей обратного значения времени релаксации τ', характеризующего скорость установления равновесного углового распределения в стационарном потоке вязкой жидкости, она должна быть пропорциональной выражению $\frac{\lambda e_{ik}\tau'}{1+i\omega\tau'}$, т. е. выражению (58b), в котором τ заменено на τ'.

Если падающий свет поляризован в плоскости падения, так что электрические колебания перпендикулярны плоскости чертежа (рис. 40), на поперечных колебаниях жидкости не будет происходить никакого рассеяния, поскольку показатель преломления будет повсюду сохранять одно и то же значение. Если же, напротив, электрические колебания

падающего света лежат в плоскости его падения, образуя угол $45° - \theta$ с направлением преимущественной ориентации в нечетных слоях с толщиной, равной половине длины волны упругих волн $\lambda/2$, и угол $45°+\theta$ — в четных слоях, то показатель преломления будет различным в слоях различной четности, обусловливая рассеяние при приближенном выполнении бриллюэновского соотношения $2\lambda \sin \theta = \lambda'$. Если падающий свет не поляризован, то рассеянный свет, или, точнее, та часть его, которая обусловлена вращательным «сопровождением» поперечных колебаний, должна быть поляризована нормально к плоскости рассеяния. Благодаря угловым флуктуациям молекул относительно их средней ориентации эта поляризация, однако, осуществляется не полностью, а степень деполяризации имеет то же значение ($^1/_7$), что и в случае первичных угловых флуктуаций. Это обстоятельство было подтверждено Баи (loc. cit.), который одновременно показал, что вблизи середины рэлеевской линии степень деполяризации значительно меньше (порядка 8%).[29]

Вопрос о влиянии флуктуаций ориентации оптически анизотропных молекул на рассеяние света изучался самим Раманом с сотрудниками еще до открытия эффекта Рамана;[30] при этом они интересовались главным образом деполяризацией света при рассеянии (на 90°) в газообразных телах и считали ориентации различных молекул совершенно независимыми друг от друга. Несколько позже Ганс [31] исследовал рассеяние света в жидкостях и попытался учесть формальным образом ориентационное взаимодействие между молекулами, введя в рассмотрение вместо флуктуаций в ориентации отдельных молекул обусловленные ими флуктуации анизотропии небольших элементов объема жидкости.

Анизотропия некоторого малого объема жидкости v может быть охарактеризована, с точки зрения его оптических свойств, отклонением тензора диэлектрической постоянной ε_{ik} от среднего значения, сводящегося к скаляру ε_0 (который эквивалентен тензору $\varepsilon_0 \delta_{ik}$). Ганс предположил, что это отклонение сопровождается возрастанием свободной энергии ΔF, выражающимся квадратичной функцией от величин $\Delta\varepsilon_{ik} = \varepsilon_{ik} - \delta_{ik}\varepsilon_0$. Относя это возрастание к единице объема и учитывая изотропность жидкости в среднем, следует положить

$$\Delta F = \frac{1}{2}\alpha\left(\sum_i \Delta\varepsilon_{ii}\right)^2 + \frac{1}{2}\beta\sum_i\sum_k (\Delta\varepsilon_{ik})^2,$$

где α и β — существенно положительные коэффициенты, а $\sum\Delta\varepsilon_{ii}$ и $\sum\sum(\Delta\varepsilon_{ik})^2$ — линейный и квадратичный инварианты тензора $\Delta\varepsilon_{ik}$. Первый

[29] Общая математическая теория рассеяния света в жидкостях, учитывающая релаксацию, была дана недавно М. А. Леонтовичем, который, однако, не пытался объяснить гроссовский фон и не анализировал физические причины, обусловливающие расширение рэлеевских дублетов, ограничившись введением единичного времени релаксации. См.: J. Phys. USSR, **4**, 499, 1941.

[30] C. V. Raman and B. V. Rao, Phil. Mag., 46, 426, 1923.

[31] R. Gans, Z. Phys., **17**, 353, 1923.

из них связан с изменением плотности жидкости, так что коэффициент α можно считать пропорциональным модулю сжимаемости последней. Что касается коэффициента β, то он может быть связан с модулем сдвига, в случае если флуктуации анизотропии жидкости обусловлены деформациями сдвига,[32] или же иметь совершенно другую природу, связанную не с трансляционным, а с вращательным движением ее частиц.

Как бы то ни было, из приведенного выражения для ΔF вытекает, что средние значения квадратов флуктуаций имеют вид

$$\overline{(\Delta\varepsilon_{11})^2} = \overline{(\Delta\varepsilon_{22})^2} = \overline{(\Delta\varepsilon_{33})^2} = \frac{kT}{\alpha' v},$$

$$\overline{(\Delta\varepsilon_{12})^2} = \overline{(\Delta\varepsilon_{23})^2} = \overline{(\Delta\varepsilon_{31})^2} = \frac{kT}{\beta' v},$$

где α' и β' — константы, которые легко могут быть выражены через коэффициенты α и β.

Результаты теории Ганса отличаются от результатов теории Рамана для газов лишь тем, что обе части светорассеяния — как полностью поляризованная (зависящая от флуктуаций плотности), так и частично деполяризованная (зависящая от флуктуации ориентации) — пропорциональны абсолютной температуре жидкости (тогда как в случае газа они от температуры не зависят). Этот результат находится в полном согласии с опытными данными.

Существенное различие между рассеянием света газами и жидкостями (а также твердыми телами) обнаружилось лишь после открытия Рамана при изучении спектрального распределения интенсивности и поляризации рассеянного света около несмещенной рэлеевской линии.

В случае газов это распределение соответствует вращательному движению молекул и сводится к большому числу «вращательных линий», сливающихся в практически сплошную полосу, которая характеризуется двумя максимумами интенсивности в области частот вращения $\Delta\nu$, преобладающих при рассматриваемой температуре и определяемых формулой

$$\frac{1}{2} J\,(2\pi\Delta\nu)^2 = \frac{1}{2} kT,$$

где J — момент инерции молекулы около одной из ее осей.

Если бы в жидком состоянии молекулы вращались так же свободно, как и в газообразном, крылья рэлеевской линии имели бы вид, показанный на рис. 39 пунктирной линией. В действительности, однако, в случае жидкостей с анизотропными молекулами эти крылья представляются сплошной линией рис. 39 и их интенсивность монотонно падает с увели-

[32] В этом случае жидкость должна была бы вести себя как аморфное твердое тело с бесконечно большой вязкостью, а флуктуации анизотропии — сводиться к хорошо известному упруго-оптическому эффекту. Такая трактовка справедлива для колебаний, при которых $\omega\tau \gg 1$.

чением расстояния от центра. Таким образом, ясно, что в жидком состоянии вещества свободное вращение молекул не имеет места, во всяком случае при умеренных температурах.

Рэлеевский дублет имеет ширину $\Delta\nu$ порядка 10^{10} сек.$^{-1}$, тогда как средняя часть крыльев рэлеевской линии, которая была названа Гроссом фоном, простирается на расстояние порядка 10^{11} сек.$^{-1}$ Еще далее, вплоть до расстояний 10^{12} сек.$^{-1}$, находится еще одна область, названная Гроссом «крыльями» в более точном смысле этого слова. Эта область соответствует отдельным линиям неизвестного происхождения, наблюдаемым в рамановском спектре тех же веществ в кристаллическом состоянии. Происхождение этих низкочастотных рамановских линий, обнаруженных Гроссом,[33] не совсем ясно. Можно предположить, что они обусловлены первичными угловыми флуктуациями молекул в форме вращательных колебаний, которые заменяются свободным вращением в газовом состоянии. В жидком состоянии эти линии расплываются в широкую полосу, возможно, в результате сильного затухания волн, в форме которых они распространяются. В определенных случаях, например в случае бензофенона, некоторые из этих низкочастотных линий практически не изменяются при плавлении. Это свидетельствует весьма определенным образом о том, что тепловое движение молекул в жидкостях существенно сходно с таковым в соответствующих твердых телах — главный тезис кинетической теории жидкостей.

Следует заметить, что частотный интервал между 10^{12} и 10^{13} сек.$^{-1}$ (последняя цифра относится к краю дебаевского акустического спектра) не содержит, как правило, никаких дополнительных низкочастотных рамановских линий. Обычные рамановские линии, обусловленные внутримолекулярными колебаниями молекул, обнаруживаются вблизи частот порядка 10^{14} сек.$^{-1}$, будучи практически не зависимыми от агрегатного состояния. Некоторые из этих линий, однако, слегка сдвигаются в направлении, соответствующем уменьшению частоты, при переходе от газообразного к жидкому состоянию. Сдвиг особенно заметен в дипольных веществах, где он достигает 1%. Это можно в общем виде объяснить тем фактом, что притяжение между дипольными молекулами должно ослаблять связь между противоположными зарядами, образующими соответствующие (молекулярные) дипольные моменты (пример антагонизма между внутренними в внешними связями, который будет более подробно обсужден в § 1 гл. VIII).

§ 10. Взаимная ориентация молекул в жидкостях; рои и сиботаксические группы

Взаимная ориентация дипольных молекул малого размера (типа галогенидов щелочных металлов) как в кристаллах, так и в жидкостях может быть сведена к простым дипольным силам, действующим между ними и

[33] E. Gross, Nature, 135, 100, 431, 1935.

описанным в новой теории Дебая с помощью представления о «локальном поле». В случае как полярных, так и неполярных молекул большего размера эти силы совершенно недостаточны для объяснения явления их взаимной ориентации. В этом случае целесообразнее рассматривать молекулы как малые жесткие тела определенной формы, с поверхностными полями сил притяжения, стремящимися прижать их друг к другу возможно компактнее, так чтобы обеспечить пространственное распределение, соответствующее минимальному возможному объему системы в целом.

Эта тенденция полностью реализуется только при низких температурах, когда она приводит к образованию упорядоченной кристаллической структуры. При более высоких температурах, соответствующих жидкому состоянию, ей противостоит дезорганизующее действие теплового движения, в результате чего устанавливается лишь частичный порядок, который может быть приближенным образом описан посредством введения в рассмотрение молекулярных группировок конечного размера с примерно одинаковой ориентацией. Существование таких группировок, или «роев», в анизотропных жидкостях («жидких кристаллах») уже давно было подвергнуто теоретическому обсуждению Кастом и Орнштейном на основе большого количества экспериментальных данных.

В случае обычных изотропных жидкостей со стержневидными молекулами эти группировки были обнаружены Стюартом экспериментально, с помощью рентгенографического анализа.

Стюарт назвал это явление «сиботаксией», а группировки с упорядоченным расположением, или ориентацией, молекул — «сиботаксическими группами».

Реальное существование таких роев, или сиботаксических групп, в случае жидкостей с сильно вытянутыми стержневидными молекулами было экспериментально установлено вне всяких сомнений. Некоторые авторы склонны рассматривать их попросту как небольшие кристаллиты — в точности того же характера, что и в твердых поликристаллических телах, но с несколько расплывчатыми границами, образованными широкими переходными слоями. Эта точка зрения приемлема, и то с большими оговорками, лишь в некоторых случаях; на самом деле распределение центров тяжести молекул внутри сиботаксических групп может быть совершенно беспорядочным при строгом соблюдении параллельности их осей.

Вопрос о размерах сиботаксических групп, характере их границ, изменении тех и других во времени, в особенности когда жидкость движется под воздействием внешних сил, до сих пор практически не исследовался.

Что касается размеров, то в случае жидких кристаллов они могут достигать нескольких миллиметров под влиянием ориентирующего действия твердых стенок (по отношению к которым молекулы стремятся ориентироваться у одних веществ перпендикулярно и у других — параллельно), магнитного или электрического поля и т. д. При отсутствии подобных воздействий, т. е. спонтанном раздроблении жидкого кристалла

на рои, последние имеют обычно линейные размеры порядка 10^{-5} см, если судить по магнитной восприимчивости, считая, что рои могут поворачиваться как маленькие твердые тела (т. е. без изменения в относительном расположении или ориентации образующих их молекул). Это представление, выдвигаемое Кастом и Орнштейном, не может, однако, применяться одновременно к нескольким роям, соприкасающимся друг с другом, так как в противном случае при повороте хотя бы одного из них между ними должны были бы возникать «зазоры». Отсутствие подобных зазоров требует деформации роев при изменении их ориентации, т. е. сопутствующего изменения в расположении центров тяжести молекул.

Поскольку в действительности подобные зазоры не возникают, изменение ориентации молекул, образующих рой, должно сопровождаться деформацией последнего, включающей изменение его границ. Таким образом, предшествующая схема роев должна быть отброшена, как только мы переходим от их геометрии к их кинематике. Основной порок этой схемы обусловлен пренебрежением вращательными (спиновыми) степенями свободы молекул. В действительности изменение ориентации роя должно произойти посредством поворота каждой молекулы вокруг своей собственной оси, причем это спиновое вращение сопровождается таким перемещением центров тяжести, что соседние молекулы остаются в контакте друг с другом.

При таких условиях изменение ориентации роя должно быть связано с изменением его формы, которое оказывается наибольшим при повороте на 90°.

Эта специфическая кинематика роев в анизотропных или обычных жидкостях резко отличает их от кристаллитов в поликристаллических телах.

Корреляция между двумя типами движения в жидкости определяется уравнениями типа (54) и (54а), в которых вязкие силы (или крутящие моменты) заменяют жесткие связи.

Ориентация молекул в пределах одного и того же роя может постепенно изменяться от точки к точке, что, очевидно, связано с некоторой добавочной энергией «деформации». При переходе же от одного роя к соседнему ориентация молекул может изменяться сколь угодно резким образом на угол порядка 90°. Этому соответствует дополнительная энергия, которую можно трактовать как поверхностную энергию роев, так как она пропорциональна поверхности их соприкосновения друг с другом.

В случае анизотропных жидкостей рои при отсутствии внешних воздействий сохраняют неизменную структуру, что явствует из неизменности картины, наблюдаемой при таких условиях в поляризационный микроскоп. Отсюда следует, что рои имеют в этом случае «атермическое» происхождение, т. е. представляют собой термодинамически устойчивые образования, не возникающие и не исчезающие спонтанным образом, как результат флуктуаций, связанных с тепловым движением. В этом отношении они представляют собой некоторую аналогию с микрокри-

сталликами, из которых состоят обычные твердые тела. В последнем случае микрокристаллическая структура вытекает не из условий термодинамического равновесия, а из кинетики кристаллизации, связанной с одновременным возникновением большого числа центров кристаллизации в объеме расплава и затрудненностью рекристаллизации образовавшегося при застывании микрокристаллического агрегата.

В случае анизотропной жидкости термодинамически равновесной структурой является такая, при которой вся масса представляет собой всего лишь один рой (подобная «монолитная» структура осуществляется на опыте помещением капельки соответствующего вещества между предметным и покровным стеклышками). Разбиение этой массы на отдельные рои связано, по-видимому, с кинетикой их образования из жидкой аморфной или из твердой кристаллической фазы.

Совершенно иначе обстоит дело с сиботаксическими областями обычных жидкостей с вытянутыми стержнеобразными молекулами (в частности с теми «аморфными» жидкостями, в которые переходят жидкие кристаллы при нагревании). Эти области отличаются от роев не только своими очень маленькими размерами, но также своим флуктуационным характером. Разбиение соответствующей органической жидкости, например расплавленного парафина, на подобные микророи (которые не следует отождествлять с микрокристалликами хотя бы ввиду кинематического своеобразия их поворотов и деформаций) не обусловлено внешними причинами и должно возникать благодаря стремлению молекул расположиться энергетически наиболее выгодным образом, т. е. вплотную, параллельно друг другу, несмотря на тепловое движение, стремящееся привести их к возможно менее правильному расположению.

Таким образом, с повышением температуры средние размеры сиботаксических областей должны постепенно уменьшаться. Для оценки этих средних размеров как функции температуры можно рассуждать следующим (грубо приближенным) образом.

Представим себе, что вся рассматриваемая жидкость, состоящая из N молекул, разбита на $z = \frac{N\sim}{g}$ упорядоченных областей по g молекул в каждой. Будем считать ориентации молекул в соседних областях резко различными и связывать с их соприкосновением энергию σ на единицу поверхности соприкосновения. Если вся жидкость занимает объем V, то поверхность каждой области равна по порядку величины $(V/z)^{2/3}$; таким образом, разбиению жидкости на z областей с резко различными ориентациями соответствует добавочная поверхностная энергия $E = \sigma\left(\frac{V}{z}\right)^{3/2} z$, т. е.

$$E = \sigma V^{2/3} z^{1/3}.$$

С другой стороны, это разбиение связано с возрастанием энтропии жидкости, так как распределение молекул по различным областям может

осуществляться различными способами. Число этих способов равно, очевидно,

$$\frac{N!}{[(N/z)!]^z},$$

или, согласно приближенной формуле $x! = \left(\frac{x}{e}\right)^x$,

$$\frac{N^N}{(N/z)^N} = z^N.$$

Отсюда для добавочной энтропии рассматриваемого разбиения получается выражение

$$S = kN \ln z.$$

Свободная энергия $F = E - TS$, рассматриваемая как функция z, имеет минимум при

$$z = \left(\frac{3NkT}{\sigma V^{2/3}}\right)^3.$$

Этому равновесному значению z соответствует следующее среднее число молекул в одной области:

$$g = \frac{N}{z} = \frac{\sigma^3 V^2}{N^2 (3kT)^3},$$

или

$$g = n\left(\frac{\sigma}{3nkT}\right)^3,$$

где $n = \frac{N}{V}$ — число молекул в единице объема.

Как и следовало ожидать, g увеличивается при понижении температуры, хотя и не очень быстро. Полагая $\sigma = 100$ эрг/см^2 и $n = 10^{21}$ см$^{-3}$, мы при $T = 300°$K получаем $\frac{\sigma}{3kTn} = 10^{-6}$ и, следовательно, $g \approx 10^3$. При $\sigma = 10$ и том же значении n для g получается значение порядка 1, т. е. молекулы жидкости оказываются полностью дезориентированными при комнатной температуре.

О размерах сиботаксических областей можно судить по степени размытости максимумов интенсивности на рентгенограммах соответствующих жидкостей. Имеющиеся данные представляются мне, однако, недостаточными для количественной проверки теории.

Жидкости с сильно вытянутыми молекулами, и в частности жидкие кристаллы, обнаруживают, благодаря чрезвычайно сильной взаимной ориентации молекул, особенно резко выраженные эффекты ориентации под действием внешних сил — электрических, магнитных и механических; в последнем случае имеются в виду тангенциальные напряжения,

связанные с вязким течением и стремящиеся ориентировать оси молекул в направлении течения или на некоторый угол $\leqslant 45^\circ$ относительно этого направления. Ориентация молекул жидкости в электрическом поле обнаруживается экспериментально по их электрической или магнитной поляризации, а также по соответствующему оптическому двулучепреломлению (эффект Керра); более того, В. Н. Цветковым было показано, что анизотропная жидкость увлекается горизонтальным магнитным полем, медленно вращающимся вокруг вертикальной оси. Все существующие теории этих эффектов основаны на концепции Орнштейна и Каста, трактующей рой как твердое тело, способное вращаться как целое. Ввиду ошибочного характера концепции мы не будем обсуждать здесь этих теорий. Правильная формальная теория эффекта Цветкова была дана в § 7 этой главы.

Исходя из представления Орнштейна о роях как о группах тесно связанных молекул, способных поворачиваться как целое, подобно маленьким твердым телам, можно следующим образом оценить размеры этих роев из величины ориентационного эффекта.

При наличии у молекул постоянного момента p, электрического или магнитного, рой, состоящий из g молекул, ведет себя во внешнем поле E как одна гигантская молекула с моментом pg. Если при этом считать, что взаимодействие роя с окружающими роями сводится к трению (как в старой теории Дебая), то для электрической или магнитной восприимчивости единицы объема жидкости в слабых полях получается выражение

$$\chi = \frac{n}{g} \cdot \frac{(pg)^2}{3kT} = \frac{np^2}{3kT} g,$$

в g раз большее, чем при индивидуальной ориентации молекул, т. е. при отсутствии роев.

Заметим, что этот эффект наблюдается в относительно слабой форме у дипольных жидкостей с небольшими молекулами, обладающими тенденцией к ассоциации друг с другом с сохранением параллельности, и проявляется в аномально высоких значениях диэлектрической постоянной (например, у синильной кислоты).

Молекулы жидких кристаллов, как правило, не имеют жестких электрических или магнитных моментов, но зато обладают резко выраженной магнитной и электрической анизотропией, которая при наличии роев приводит к ориентационным эффектам, пропорциональным величине этой анизотропии. Так, например, эффект Керра определяется теорией, изложенной в конце § 4, при замене отдельных молекул роями. При этом число молекул в единице объема n заменится числом роев $\frac{n}{g}$, а поляризуемости отдельных молекул α'_1 и α'_2 — поляризуемостью отдельных роев, т. е. величиной в g раз большей, что, согласно формуле (42а), приводит к возрастанию двойного преломления $\Delta\mu'$ в g раз (так же как и в случае электрической восприимчивости).

Для определения эффекта Цветкова, т. е. увлечения анизотропной жидкости вращающимся магнитным полем, предположим, что оси молекул, образующих рассматриваемый рой, остаются в плоскости вращения, отставая от магнитного поля на некоторый угол θ. Момент пары сил, испытываемый при таких условиях одной молекулой, равен

$$(\beta_1 - \beta_2) H^2 \sin\theta \cos\theta = \frac{1}{2} \Delta\beta H^2 \sin 2\theta,$$

где β_1 — магнитная поляризуемость молекул в направлении оси, а β_2 — в направлении, перпендикулярном к ней ($\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2$). Умножая это выражение на число g молекул в рое, получим результирующий момент вращения M, испытываемый последним. В случае стационарного режима момент M должен уравновешиваться моментом сил трения, испытываемых роем со стороны окружающей жидкости. Следуя Орнштейну, Цветков трактует рой как твердое тело, а окружающую жидкость (состоящую из таких же роев) считает покоящейся. При таких условиях момент сил трения может быть выражен формулой $C\omega$, где $\omega = \frac{2\pi}{T}$ — угловая скорость, с которой вращается поле, с C — коэффициент пропорциональности порядка $8\pi\mu a^2$, где a — линейные размеры («радиус») роя, а μ — вязкость жидкости.

Соотношение

$$\frac{1}{2} g \Delta\beta H^2 \sin 2\theta = C\omega$$

подтверждается на опыте для не слишком больших значений ω (при $\omega > \frac{1}{2C} g \Delta\beta H^2$ стационарный режим становится невозможным) и позволяет оценить значение g, т. е. размеры роя (если для коэффициента C воспользоваться приведенным выше стоксовым выражением). При этом для g получаются значения того же порядка величины, что и те, которые вытекают из магнитной или электрической восприимчивости анизотропной жидкости, т. е. соответствующие линейным размерам роев порядка 10^{-5} см.

Несмотря на это совпадение, лежащее в основе приведенных расчетов, представление о роях как о твердых телах, способных вращаться как целое, без изменения формы, следует считать в корне ошибочным по причинам, которые уже были указаны выше. До сих пор, однако, не удалось разработать теории, которая учитывала бы надлежащим образом корреляцию между поворотом роя и его деформацией, обусловленной трансляционным движением молекул, т. е. перемещением их центров тяжести. Как уже было отмечено выше, эта теория должна отказаться от принятого в обычной гидродинамике допущения о симметричности тензора напряжений.

Глава шестая

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

§ 1. Поверхностное натяжение жидкостей и его зависимость от температуры

Поверхностное натяжение жидкости σ измеряется, как известно, свободной энергией ее поверхности, отнесенной к единице площади.

Таким образом, оно связано с поверхностной энергией w и поверхностной энтропией s соотношением:

$$\sigma = w - Ts. \tag{1}$$

Так как $s = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}$, отсюда следует

$$w = \sigma - T \frac{\partial \sigma}{\partial T}. \tag{2}$$

Поверхностная энергия жидкости может быть определена, вообще говоря, как избыточная потенциальная энергия единицы поверхности, обусловленная недостатком соседей у частиц поверхностного слоя. Таким образом, ее можно считать практически независимой от температуры. Температурная зависимость поверхностного натяжения определяется, следовательно, вторым членом формулы (1).

Характер этой зависимости можно определить, исходя из представления о том, что свободной поверхности жидкости соответствует особая форма теплового движения, которую можно трактовать как результат суперпозиции капиллярных волн всевозможных направлений и длин (вплоть до минимальной длины порядка междуатомных расстояний a). Это представление, введенное в 1913 г. Мандельштамом в его теории диффузного рассеяния света при отражении от поверхности жидкостей,[1] совершенно аналогично представлению Дебая об упругих волнах, суперпозицией которых осуществляется тепловое движение в объеме как твердых, так, до некоторой степени, и жидких тел.

---

[1] L. Mandelstamm, Ann. Phys., 41, 609, 1913.

Так же как и в случае теории Дебая, та часть свободной энергии поверхности, которая зависит от теплового движения этой поверхности, может быть выражена формулой

$$\psi = -n'kT \ln \frac{kT}{h\bar{\nu}'}, \tag{3}$$

где n' — число частиц, приходящихся на единицу поверхности, отождествлено с числом степеней свободы нормальных колебаний, осуществляющихся в форме капиллярных волн; $\bar{\nu}'$ — средняя геометрическая частота, т. е. величина, логарифм которой равен среднему значению логарифмов собственных частот колебаний.

Соотношение между частотой колебаний ν' и длиной капиллярных волн λ выражается формулой

$$\nu' = \sqrt{\frac{\sigma}{\lambda^3\rho}} = k^{3/2}\sqrt{\frac{\sigma}{\rho}}, \tag{4}$$

где $k = \frac{1}{\lambda}$ — волновое число.

Число различных нормальных колебаний в интервале между k и $k + dk$ равно $2\pi k dk$ (на единицу площади). Максимальное значение k определяется, следовательно, уравнением

$$\pi k_{\max}^2 = n'. \tag{4a}$$

Из этого уравнения следует, что наименьшая длина капиллярных волн имеет порядок величины $\sqrt{\frac{\pi}{n'}} \approx \sqrt{\pi} \cdot a$. Соответствующая ей максимальная частота, согласно (4),

$$\nu'_{\max} = \left(\frac{n'}{\pi}\right)^{3/4}\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{1/2}. \tag{4b}$$

Что касается средней частоты $\bar{\nu}'$, то она определяется формулой

$$\ln\bar{\nu}' = \frac{1}{n'}\int\limits_0^{k_{\max}} \ln\left[k^{3/2}\left(\frac{\sigma}{\rho}\right)^{1/2}\right] 2\pi k dk,$$

т. е.

$$\ln\bar{\nu}' = \ln\nu'_{\max} - \frac{3}{4}. \tag{4c}$$

Энергию w, определенную выше как избыточную потенциальную энергию поверхностных частиц рассматриваемого тела, можно считать независящей от температуры (по крайней мере явным образом). Отсюда, казалось бы, следует, что величину ψ можно отождествить со вторым членом в формуле (1), т. е. с $-Ts$, и что поэтому поверхностная энтропия равна

$$s = n'k \ln\left(\frac{kT}{h\bar{\nu}'}\right). \tag{5}$$

В действительности, однако, поскольку поверхностная энтропия (так же как и поверхностная энергия) является лишь поправкой к объемной энтропии (или энергии) тела, вычисленной без учета эффектов, обусловленных наличием свободной поверхности, при определении s необходимо исходить не из величины φ, а из разности $\Delta\varphi$ между этой величиной и той долей объемной свободной энергии тела, которую она заменяет. Так как эта доля должна соответствовать одному и тому же числу степеней свободы, то, отнесенная к единице поверхности, она представляется в том же виде (3), что и φ, с заменой средней частоты поверхностных колебаний $\bar{\nu}'$ средней частотой объемных колебаний $\bar{\nu}$. Мы получаем, таким образом, следующее выражение для поверхностной энтропии

$$s = n'k \ln \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'}, \tag{5a}$$

чему соответствует формула

$$\sigma = w - n'kT \ln \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'} \tag{5b}$$

для поверхностного натяжения как функции температуры.

Этот результат хорошо согласуется с формулой Этвеша

$$\sigma = \gamma (T_0 - T)$$

для поверхностного натяжения жидкости, находящейся в равновесии со своим паром при температурах, достаточно далеких от критической T_0. Коэффициент γ может быть вычислен для различных жидкостей, согласно эмпирической формуле Этвеша и Рамзея—Шильдса

$$\gamma = \frac{2.12}{(Mv)^{2/3}},$$

где M — молекулярный вес жидкости, а v — ее удельный объем. Произведение Mv связано с числом частиц на единицу поверхности n' соотношением

$$n' = \left(\frac{N}{Mv}\right)^{2/3},$$

где $N = 6 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро. Мы имеем, таким образом,

$$\gamma = \frac{n' \cdot 2.12}{N^{2/3}} \sim 3 \cdot 10^{-16} n'.$$

Это значение хорошо согласуется с теоретическим

$$\gamma = n'k \ln \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'},$$

так как $k = 1.34 \cdot 10^{-16}$, а множитель $\ln \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'}$ близок к 1.

Заметим, что критическая температура T_0, если определить ее условием $\sigma=0$, согласно (5b), оказывается равной

$$T_0=\frac{w}{n'k\ln\frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'}},$$

что также согласуется с экспериментальными данными, по крайней мере по порядку величины (ср. гл. III, § 2). Для более точного определения критической температуры необходимо учесть влияние пара, находящегося в равновесии с жидкостью, на свободную энергию поверхности раздела между ними.

Рассмотренная теория была развита мною в 1939 г. как модификация теории, предложенной ранее Борном и Карманом,[2] которые отождествляли поверхностные волны с обычными упругими волнами, служащими для описания теплового движения в объеме тела. Однако и в этом виде она нуждается в ряде исправлений. Прежде всего необходимо заметить, что представление о капиллярных волнах имеет смысл лишь постольку, поскольку период их колебаний больше времени релаксации жидкости $\tau=\tau_0 e^{\frac{U}{kT}}$. По отношению к колебаниям большей частоты жидкость должна вести себя совершенно таким же образом, как твердое тело. При таких условиях капиллярные волны следует заменить поверхностными волнами рэлеевского типа, которые распространяются без дисперсии со скоростью c, весьма близкой к скорости поперечных волн в соответствующем теле. Согласно теории Рэлея,

$$c=0.9\sqrt{\frac{G}{\rho}},$$

где G — модуль сдвига.

Спектр частот поверхностных волн, образующих тепловое движение на свободной поверхности жидкости, состоит, таким образом, из двух частей: 1) низкочастотной, или капиллярной, части с $\nu<\frac{1}{\tau}$ и 2) высокочастотной, или рэлеевской, части с $\nu>\frac{1}{\tau}$.

Частота капиллярных волн связана с их длиной соотношением (4), которое в случае рэлеевских волн заменяется на $\nu=\frac{c}{\lambda}=\frac{0.9}{\lambda}\sqrt{\frac{G}{\rho}}$. В твердом теле модуль сдвига G и модуль сжимаемости K имеют тот же порядок величины, что и скрытая теплота испарения на единицу объема Q (ср. гл. III, § 1), тогда как поверхностная энергия w и, следовательно, поверхностное

[2] M. Born and Th. Karman, Phys. Z., 15, 361, 1933. Эта теория была уточнена Бриллюэном (Compt. Rend., 180, 1248, 1925), который при вычислении поверхностной энтропии ограничился, однако, изменением частоты колебаний поверхностных частиц без привлечения концепции поверхностных волн.

натяжение σ равны по порядку величины произведению Qa, где a — расстояние между соседними частицами. Отсюда следует, что в предельном случае наиболее коротких волн с длиной λ порядка a частота ν', определяемая формулой (4), практически совпадает с той, которая соответствует теории Рэлея.

Некоторая трудность возникает лишь в отношении переходной области $\nu \sim \frac{1}{\tau}$, в которой ни одна из формул неприменима точно. Ход ν как функции $k=\frac{1}{\lambda}$ в этой области может быть определен приближенным образом путем интерполяции, как показано пунктирной линией на рис. 41.

Нетрудно показать, что даже при столь малых временах релаксации, как 10^{-11} сек., бо́льшая часть спектра поверхностных волн приходится именно на рэлеевские, а не на капиллярные волны. Таким образом, частоту ν' можно практически определить, исходя из рассмотрения одних лишь рэлеевских волн, т. е. трактуя жидкость как твердое тело.

Заметим, что при таких условиях величина $\frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'}$ должна равняться приблизительно отношению

$$\frac{1}{3}\sqrt{\frac{E}{\rho}}+\frac{2}{3}\sqrt{\frac{G}{\rho}} \text{ к } 0.9\sqrt{\frac{G}{\rho}},$$

т. е.

$$\frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'}=\frac{1}{2.7}\left(\sqrt{\frac{E}{G}}+2\right),$$

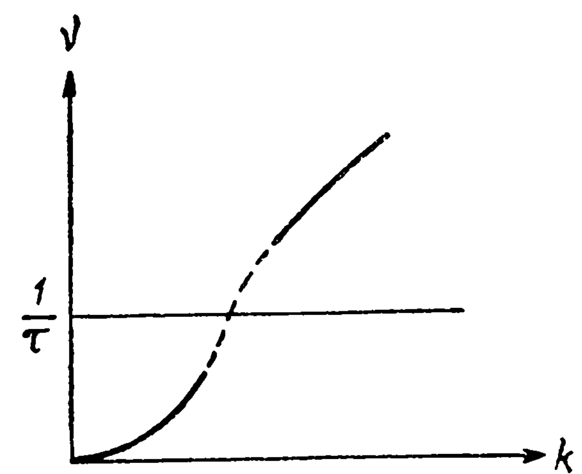


Рис. 41.

что при $E \cong 3G$ составляет около 1.4 и соответствует теоретическому значению постоянной формулы Этвеша γ, в несколько раз меньшему, чем эмпирическое (которое, впрочем, относится лишь к неметаллическим жидкостям; в случае расплавленных металлов оно оказывается в несколько раз меньшим).

Мы предполагали выше, что наличие свободной поверхности не оказывает никакого влияния на характер объемных упругих колебаний твердого (или жидкого) тела, уменьшая лишь число этих колебаний и заменяя их соответствующим числом колебаний поверхностных.

Это представление оказывается при более внимательном исследовании неправильным. При учете граничных условий, которым должны удовлетворять объемные упругие колебания тела на его свободной поверхности (равенство нулю нормального и тангенциальных напряжений), оказывается, что продольные волны (не только бегущие, но и стоячие) не могут существовать самостоятельно, так же как и волны поперечные. В самом деле, при наклонном падении на свободную поверхность тела продольной волны возникает, наряду с отраженной продольной волной, отраженная поперечная волна, и наоборот, при наклонном падении поперечной волны

возникает, наряду с поперечной отраженной волной, отраженная продольная волна. При этом обе отраженные волны имеют одну и ту же частоту колебаний (совпадающую с частотой падающей волны), но различные длины, пропорциональные скоростям их распространения в рассматриваемом теле. Отсюда следует, что каждое нормальное (т. е. «свободное», или «собственное») колебание ограниченного твердого тела должно описываться некоторой комбинацией продольных и поперечных волн.

В простейшем случае полубесконечного тела, занимающего полпространства и ограниченного плоской поверхностью, эта комбинация, удовлетворяющая условию равенства нулю нормального и касательного напряжений на свободной поверхности, может быть сведена к системе четырех бегущих волн, из коих две (продольная L_1 и поперечная T_1) являются падающими, а две другие (L_2 и T_2) — отраженными. Волны, образованные суперпозицией L_1 и L_2 или T_1 и T_2, имеют характер бегущих — в направлении, параллельном поверхности тела (поскольку в этом направлении последнее является неограниченным), и стоячих — в направлении, перпендикулярном к этой поверхности.[3]

Помимо подобных продольно-поперечных стояче-бегущих волн в полубесконечном теле, наличие плоской свободной поверхности обусловливает существование рэлеевских поверхностных волн, бегущих в тангенциальном направлении и экспоненциально ослабевающих в направлении, перпендикулярном к поверхности. Каждая подобная волна слагается при этом из двух волн, одна из которых связана с колебаниями плотности (т. е. имеет характер продольной волны), а другая — с колебаниями формы, или сдвигами (т. е. имеет характер поперечной волны). Эти две волны соответствуют двум продольным или двум поперечным волнам предыдущего случая примерно таким же образом, как волна, образующаяся при полном внутреннем отражении, соответствует совокупности падающей и отраженной волн.

Значение вышеупомянутых соображений для статистической теории твердых и жидких тел, и в особенности для теории поверхностного натяжения, заключается в том, что они приводят к существенному изменению спектра частот различных колебаний, из которых составляется тепловое движение рассматриваемого (твердого или жидкого) тела. В обычной теории, из которой мы исходили выше, этот спектр складывается из трех независимых спектров, относящихся соответственно к продольным, поперечным и поверхностным волнам, имеющим различные максимальные частоты колебаний, но одинаковую (или приблизительно одинаковую) минимальную длину волны (порядка $2a$, где a — расстояние между соседними атомами). Согласно только что изложенной концепции, этот спектр представляется единым спектром продольно-поперечных колебаний (или

---

[3] При учете конечности поперечных размеров тела волны, описывающие его свободные колебания, должны иметь характер стоячих для всех направлений.

волн сжатия и сдвига) с одной общей максимальной частотой, причем с каждым значением частоты связаны волны обоих типов: невырожденные (т. е. имеющие характер совокупности падающей и отраженной волны) или вырожденные (т. е. представляющие собой волну, бегущую вдоль свободной поверхности тела и экспоненциально убывающую по мере удаления от нее внутрь последнего). Вопрос о минимальной длине волны при этом утрачивает всякий смысл (даже в случае волн объемного характера); максимальная же частота колебаний определяется обычным образом из того условия, что общее число колебаний — объемных, поверхностных и объемно-поверхностных — равно числу степеней свободы тела, т. е. $3N$ в случае тела, состоящего из N атомов.

Довольно сложные соображения, на развитии которых мы не можем здесь останавливаться,[4] показывают, что в случае тела, имеющего форму пластинки (при достаточной толщине последней и практически неограниченных линейных размерах ее в поперечных направлениях), число свободных колебаний (стояче-бегущих продольно-поперечных волн) с частотой, не превышающей данного значения ν, выражается формулой

$$Z_\nu = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \nu^3 + \frac{\pi A}{v_s^2} \nu^2,$$

где v_l, v_t и v_s — скорости распространения продольных, поперечных и поверхностных (рэлеевских) волн:

$$v_l = \sqrt{\frac{E}{\rho}}, \quad v_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad \text{и} \quad v_s \cong 0.9 \sqrt{\frac{G}{\rho}}.$$

Здесь E обозначает модуль Юнга, G — модуль сдвига, V — объем пластинки и A — ее поверхность.

Приравнивая $3N$ выражение для Z_ν, получаем максимальное значение ν (границу спектра). Ввиду малости второго (поверхностного) члена по сравнению с первым (объемным), это значение может быть представлено следующей приближенной формулой:

$$\nu_{\max} = \left(\frac{9N}{4\pi V f} \right)^{1/3} - \frac{f_1}{4f} \frac{A}{V},$$

где для краткости положено

$$f = \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3}, \quad f_1 = \frac{1}{v_s^2}.$$

Отсюда видно, что наличие свободной поверхности приводит к уменьшению максимальной частоты колебаний. Для того чтобы определить

---

[4] Я. И. Френкель и А. И. Губанов, ЖЭТФ, **16**, 435, 1936; А. И. Губанов, ЖЭТФ, **16**, 423, 1946.

тепловую часть свободной энергии рассматриваемого тела, мы должны вычислить среднее значение частоты его колебаний по формуле

$$\ln \bar{\nu} = \frac{1}{3N} \int_0^{\nu_{max}} \ln \nu \frac{dZ}{d\nu} d\nu.$$

Пользуясь предыдущими выражениями для Z и ν_{max}, получаем

$$\ln \bar{\nu} = \frac{1}{3}\left(\ln \frac{9N}{4\pi V f} - 1\right) - \frac{1}{12} \frac{A f_1}{(V f_1)^{2/3}} \left(\frac{3\pi}{2n}\right)^{1/3},$$

откуда следует

$$\Phi = VnkT \ln \frac{9nh^3}{4\pi e f (kT)^3} - \frac{1}{4} A n^{2/3} kT \frac{\sqrt[3]{\frac{3\pi}{2}}}{\xi \left[2 + \left(\frac{G}{E}\right)^{3/2}\right]^{2/3}}.$$

Здесь n обозначает число атомов в единице объема $\frac{N}{V}$, а $\xi = \left(\frac{v_s}{v_t}\right)^2$ — численную константу, близкую к 0.8. Второй член правой части и представляет собой искомую поправку к свободной энергии тела, обусловленную наличием у него свободной поверхности. Разделив ее на A, т. е. отнеся к единице поверхности, и прибавив к энергии w, получаем для поверхностного натяжения выражение

$$\sigma = w - \gamma T = \gamma (T_0 - T)$$

со следующим значением коэффициента γ:

$$\gamma = \frac{1}{4} \cdot \frac{\left(\frac{3\pi}{2}\right)^{1/3}}{\xi \left[2 + \left(\frac{G}{E}\right)^{3/2}\right]^{2/3}} kn',$$

где $n' = n^{2/3}$ — число атомов, приходящееся на единицу поверхности. Это значение γ не очень сильно отличается от того, которое было найдено нами выше и которое может быть записано в виде

$$\gamma = kn' \ln \frac{2 + \sqrt{\frac{E}{G}}}{2.7}.$$

Новое значение γ находится в лучшем согласии с опытными данными. Как показал А. И. Губанов, согласие теории с опытом улучшается, если принять во внимание уменьшение поверхностной энергии w с температурой, обусловленное тепловым расширением тела.

В заключение этого параграфа необходимо сказать несколько слов о теории поверхностного натяжения жидкостей, разработанной Ван-дер-Ваальсом на основе сближения жидкого состояния не с твердым состоя-

нием, а с газообразным. При этом Ван-дер-Ваальс исходил из предположения, что поверхность раздела между жидкой и газообразной фазами не имеет резкого характера, но представляет собой слой конечной, хотя и малой толщины, в котором плотность вещества постепенно уменьшается от значения ρ_1, соответствующего жидкости, до значения ρ_2, соответствующего насыщенному пару. Это предположение, как мы знаем в настоящее время, является заведомо неправильным, за исключением, быть может, области температур, близких к критической.[5] При таких условиях давление в переходном слое имеет анизотропный характер, т. е. оказывается различным в нормальном направлении (x) и в тангенциальных направлениях (y, z). Разность между этими двумя давлениями $P_{xx} - P_{yy}$ ($P_{yy} = P_{zz}$) может быть определена как дифференциальное поверхностное натяжение в переходном слое на единицу толщины. Интегральное значение поверхностного натяжения оказывается при этом равным

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (P_{xx} - P_{yy})\, dx.$$

Мы приведем в дальнейшем (§ 7) интересный пример применения этой формулы к теории электрокапиллярных явлений.

К тому случаю, когда плотность жидкости уменьшается скачкообразно при переходе в газовую фазу, предыдущая формула оказывается неприменимой.

§ 2. Мономолекулярные адсорбированные слои

Растворенные в жидкости вещества, имеющие тенденцию концентрироваться в ее поверхностном слое или адсорбироваться на ее поверхности, как известно, понижают величину поверхностного натяжения. Это относится в особенности к поверхностно-активным веществам, которые практически вовсе не растворяются в объеме жидкости, но прочно адсорбируются на ее поверхности. К таким поверхностно-активным веществам принадлежат, например, жирные кислоты в случае воды или щелочные металлы в случае ртути и т. д. Если поверхностная концентрация их, т. е. число частиц на единицу площади, мала (по сравнению с максимальным значением, соответствующим сплошному мономолекулярному слою), т. е. если адсорбированные частицы образуют как бы двухмерный, или «плоский», газ, то производимое ими уменьшение поверхностного натяжения эквивалентно «плоскому давлению», определяемому формулой

$$p' = n'kT, \tag{6}$$

аналогичной формуле Клапейрона для трехмерного газа.

[5] А также за исключением металлических тел, в случае которых оно является справедливым даже при абсолютном нуле температуры, по крайней мере по отношению к газу, образованному свободными электронами (см. § 7).

Эта формула может быть выведена наиболее просто следующим образом.

Представим себе, что на адсорбированные частицы действуют внешние силы, направленные параллельно поверхности вдоль оси x, с потенциальной энергией U, которая представляет собой некоторую функцию x. При таких условиях распределение адсорбированных частиц по поверхности не будет равномерным; концентрация их должна увеличиться в тех участках поверхности, где энергия U мала, за счет других участков, где она велика. Зависимость поверхностной концентрации n от x определяется при этом формулой Больцмана

$$n' = Ce^{-\frac{U(x)}{kT}}.$$

Дифференцируя это равенство по x, получим

$$\frac{d(n'kT)}{dx} = -n'\frac{dU}{dx} = n'F_x,$$

где $F_x = -\frac{dU}{dx}$ — сила, действующая на одну адсорбированную частицу в направлении оси x, а $n'F_x$ — сила, действующая на частицы, адсорбированные на единице поверхности. Предыдущее равенство выражает условие равновесия между этой внешней силой и внутренней силой, сводящейся к градиенту «давления» p', определяемого формулой (6). Это давление проявляется в уменьшении поверхностного натяжения по формуле

$$\sigma = \sigma_0 - p' = \sigma_0 - n'kT, \qquad (6а)$$

где σ_0 — значение σ при $n'=0$.

Интересно отметить, что в случае чистой жидкости (или сплошного мономолекулярного адсорбированного слоя) для получения $\sigma=\sigma_0$ оказывается необходимым вычесть из поверхностной энергии w величину $n'kT \ln \frac{\bar{\nu}}{\nu'}$, приблизительно равную тому плоскому давлению, которое производили бы поверхностные молекулы, если бы они вели себя как идеальный двухмерный газ.

Энтропия трехмерного идеального газа в функции температуры и объема дается хорошо известным выражением

$$S = c_V \ln T + kN \ln V + \text{const}.$$

Аналогичное выражение, а именно $\Delta S = c_A \ln T + kN \ln A + \text{const}$, может быть использовано для дополнительной энтропии поверхности жидкости, покрытой двухмерным идеальным газом, состоящим из заданного числа N адсорбированных частиц, распределенных на переменной площади A поверхности адсорбента; c_A — удельная теплоемкость этого газа при постоянной площади. Ясно, что добавление удельной энтропии такого газа, от-

несенной к единице поверхности $s' = \frac{\Delta S}{A}$, к удельной энтропии s чистой жидкости и введение соответствующей поправки w' для поверхностной энергии w в формулу (1) приведет к совершенно неверному значению для изменения поверхностного натяжения, обусловленного адсорбированными частицами. Это объясняется тем, что отождествление поверхностного натяжения со свободной энергией поверхности, отнесенной к единице площади последней,

$$\psi = \frac{\Psi}{A},$$

возможно только тогда, когда $\psi = w - Ts$ не зависит от A. Это условие, выполняющееся для чистых жидкостей, неприменимо к случаю наличия адсорбированного слоя. В этом случае поверхностное натяжение связано со свободной энергией общим соотношением

$$\sigma = \frac{\partial \Psi}{\partial A},$$

которое совершенно аналогично формуле $p = -\frac{\partial \Psi}{\partial V}$ для давления трехмерного тела и которое непосредственно следует из того, что величина σdA представляет собой работу, произведенную против внутренних (капиллярных) сил при увеличении площади поверхности на величину dA при постоянной температуре.

Поскольку влияние адсорбированного слоя на поверхностную энергию W не зависит от площади поверхности (в рассматриваемом случае оно просто пропорционально N), результирующее изменение поверхностного натяжения определится формулой $\Delta\sigma = \frac{\partial \Delta\Psi}{\partial A}$, где $\Delta\Psi$ — соответствующее изменение свободной энергии. Поскольку должна приниматься во внимание только та часть $\Delta\Psi$, которая зависит от A, мы можем положить

$$\Delta\Psi = -T\Delta S, \quad \text{или} \quad \Delta\Psi = -kNT \ln A.$$

Таким образом, мы получаем $\Delta\sigma = -\frac{kNT}{A} = -kn'T$ в согласии с введенным выше представлением о давлении двухмерного газа.

Сравнение разреженного адсорбированного слоя с идеальным двухмерным газом может быть подкреплено следующим любопытным соображением.[6] Если поверхность жидкости представляет собой выпуклый или вогнутый мениск с радиусом R, то, как известно, поверхностное натяжение обусловливает капиллярное давление $\frac{2\sigma}{R}$ — положительное в первом случае и отрицательное во втором. Полагая здесь $\sigma = \sigma_0 - n'kT$, видим, что каж-

[6] Принадлежащим Ю. Б. Харитону.

дая адсорбированная частица изменяет капиллярное давление на величину

$$\frac{2kT}{R}=\frac{m\overline{v^2}}{R},$$

где $\overline{v^2}$ — средний квадрат скорости двухмерного движения вдоль поверхности. Эта величина представляет собой не что иное, как центробежную силу, создаваемую частицей при движении со средней тепловой скоростью по окружности радиуса R.

Более внимательное рассмотрение вопроса показывает, однако, что разреженный адсорбированный слой следует трактовать не как двухмерный идеальный газ, а как разбавленный двухмерный р а с т в о р; производимое им уменьшение поверхностного натяжения $\sigma_0-\sigma=p'$ представляет собой с этой точки зрения меру о с м о т и ч е с к о г о   д а в л е н и я раствора, а формула (6) для p' является аналогом формулы Вант-Гоффа для осмотического давления разбавленных трехмерных растворов.

Представление об адсорбированном слое как о двухмерном растворе непосредственно вытекает из того обстоятельства, что адсорбированные частицы, будучи связаны с частицами адсорбента, не могут двигаться по поверхности свободно, как частицы плоского газа, но должны совершать тепловое движение, характерное для жидких тел, т. е. представляющее собой чередование более или менее длительных колебаний около некоторого временного положения равновесия, с перескоком из этого положения в соседнее.

Замена свободного поступательного движения адсорбированных частиц колебательным, или, вернее, «колебательно-диффузионным», не может, конечно, отражаться на приведенном выше выражении $\frac{2kT}{R}$ для среднего капиллярного давления, производимого одной частицей, так как это давление зависит только от кинетической энергии движения молекулы вдоль поверхности и не изменяет своей величины при замене поступательного движения колебательным с тем же самым средним значением $m\overline{v^2}$. Остается, следовательно, в силе и данное выше выражение для плоского давления, определяемого, согласно (6а), уменьшением поверхностного натяжения. На опыте это уменьшение наблюдается обычно в виде тангенциальной силы, действующей на подвижную перегородку, с помощью которой чистая поверхность жидкости (с натяжением σ_0) отделяется от загрязненной, т. е. содержащей адсорбированные частицы. Сила эта направлена от загрязненной части к чистой и равна на единицу длины разделяющей перегородки разности $\sigma_0-\sigma$. Поскольку адсорбированные частицы остаются практически связанными с поверхностью жидкости (т. е. не могут уходить внутрь ее), перегородка для них непроницаема. Для частиц же самой жидкости, способных проходить из «чистой» половины в «загрязненную» под перегородкой, последней как бы вовсе не существует. Таким образом, перегородка, служащая для обнаружения разности по-

верхностных натяжений $\sigma_0 - \sigma$, играет в случае поверхностного раствора такую же роль, что и полупроницаемая перегородка при обнаружении обычного осмотического давления. Заметим, что последнее является по существу не давлением растворенного вещества, а избыточным парциальным давлением растворителя, стремящегося проникнуть в раствор, где его концентрация меньше, путем д и ф ф у з и и. Аналогичное происхождение имеет и плоское осмотическое давление в случае разбавленных поверхностных растворов.

Возвращаясь к уравнению

$$kT\frac{dn'}{dx} = n'F_x, \tag{7}$$

выведенному выше для распределения адсорбированных частиц по поверхности в присутствии тангенциальных внешних сил, мы можем дать ему иную, «кинетическую», интерпретацию, более соответствующую существу дела, чем рассмотренная выше «статическая» интерпретация, при которой произведение $n'kT$ трактуется как некоторое давление.

Под влиянием внешней силы F адсорбированная частица, «плавающая» на поверхности жидкости, так же как и растворенная частица, погруженная в нее, должна двигаться в направлении этой силы с пропорциональной ей средней скоростью

$$v_x = \alpha F_x, \tag{7a}$$

где α — «подвижность», или, точнее, «поверхностная подвижность» частицы. На это упорядоченное движение должно налагаться тепловое, или диффузионное (броуновское), движение, которое, при наличии градиента концентрации в направлении оси x, приводит к тому, что через линию, перпендикулярную x, в единицу времени проходит в положительном направлении x диффузионный поток

$$-D\frac{\partial n'}{\partial x},$$

где D — поверхностный коэффициент диффузии. В состоянии статистического равновесия этот плоский диффузионный поток должен уравновешиваться плоским конвекционным потоком, обусловленным действием внешних сил и равным

$$n'v_x = n'\alpha F_x.$$

Умножая уравнение (7) на α, видим, что оно выражает не что иное, как условие равенства между конвекционным и диффузионным потоками адсорбированных частиц, если коэффициент диффузии связан с их подвижностью соотношением Эйнштейна

$$D = \alpha kT \tag{8}$$

подобно тому, как это имеет место в трехмерном случае.

Заметим, что в общем случае, т. е. при отсутствии статистического равновесия, концентрация адсорбированных частиц на поверхности (координаты x, y) должна изменяться с течением времени согласно уравнению

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n - \operatorname{div}(\alpha n \mathbf{F}),$$

где

$$\nabla^2 n = \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \quad \text{и} \quad \operatorname{div}(\alpha n \mathbf{F}) = \frac{\partial}{\partial x}(\alpha n F_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\alpha n F_y).$$

Перенося на плоское движение адсорбированных частиц рассмотренные выше (гл. IV) представления о трехмерном движении частиц жидкости или растворенных в ней веществ, мы можем положить

$$D = \frac{\delta^2}{4\tau} = \frac{\delta^2}{4\tau_0} e^{-\frac{U}{kT}},$$

где δ — элементарное перемещение адсорбированной частицы, т. е. расстояние между ее соседними (временными) положениями равновесия, τ — средняя длительность пребывания в одном из таких положений («поверхностное время релаксации»), τ_0 — период колебаний, U — энергия активации, необходимая для перехода из одного положения равновесия в соседнее. Значения δ и τ_0, так же как и в трехмерном случае, должны иметь порядок соответственно 10^{-8} см и 10^{-13} сек.[7] С другой стороны, энергия активации для плоского движения должна быть, вообще говоря, несколько меньше, чем для трехмерного. Таким образом, при равенстве других условий поверхностный коэффициент диффузии должен быть больше объемного. То же самое относится, конечно, и к соответствующим значениям подвижности.

Существование поверхностной диффузии, т. е. способность адсорбированных частиц перемещаться («ползать») по поверхности адсорбента, было обнаружено и экспериментально изучено рядом авторов (в том числе Фольмером и Лэнгмюром) не только у жидкостей, но и у твердых тел. В последнем случае использование поверхностного натяжения для определения концентрации адсорбированных частиц оказывается, конечно, невозможным; однако оно может быть заменено (особенно в случае металлов) измерением поверхностного скачка электрического потенциала, который, как мы увидим ниже, также существенно изменяется под влиянием адсорбции.

Уменьшение поверхностного натяжения различных жидкостей при адсорбции поверхностно-активных веществ может быть сведено к двухмерному осмотическому давлению, производимому адсорбированными

---

[7] Сказанное относится, так же как и в трехмерном случае, к адсорбированным частицам не слишком больших размеров. При этом величина U должна характеризовать «поверхностную вязкость» адсорбента.

частицами, только в рассмотренном выше случае м а л ы х поверхностных концентраций.

В этом случае адсорбированные вещества влияют главным образом на поверхностную энтропию, увеличивая последнюю и тем самым уменьшая поверхностное натяжение на величину, пропорциональную температуре, согласно формуле (1). В общем случае как добавочная энтропия ΔS, так и добавочная энергия ΔW, связанные с наличием поверхностного слоя, состоящего из заданного числа частиц N, зависят от площади A, занимаемой ими, так что изменение поверхностного натяжения выражается более сложным образом. Поверхностное давление p, определенное как разность $\sigma_0 - \sigma$, теряет в этом случае свой простой кинетический смысл и приобретает характер статической силы, обусловленной взаимным отталкиванием адсорбированных молекул, или, точнее, разностью между их взаимным притяжением и более сложным взаимным притяжением между ними и молекулами адсорбента. Так, например, поверхностное натяжение жидкости (воды), покрытой плотным мономолекулярным слоем какого-либо поверхностно-активного вещества, например жирной кислоты $CH_3(CH_2)_nCOOH$, приближается к поверхностному натяжению парафина, образованного торчащими наружу неактивными «хвостами» адсорбированных молекул, тогда как их активные «носы», т. е. карбоксильные радикалы $COOH$, погружены в воду, к которой они обладают сильным сродством. Малость поверхностного натяжения объясняется слабым сцеплением между соответствующими алкиловыми радикалами (см. следующий параграф).

Если разреженные адсорбированные слои ведут себя как двухмерные газы, то концентрированные мономолекулярные слои представляют собой двухмерные аналоги жидких (а отчасти даже и твердых) тел. Эта аналогия выражается в целом ряде свойств подобных слоев и прежде всего в «уравнении состояния», т. е. в соотношении между поверхностным давлением $p' = \sigma_0 - \sigma$, концентрацией n' и температурой. Это соотношение может быть представлено уравнением, аналогичным уравнению Ван-дер-Ваальса. В случае незначительного изменения концентрации n' изменения $\Delta p'$ и $\Delta n'$ (при $T = \text{const}$) можно считать пропорциональными друг другу и характеризовать модулем поверхностной сжимаемости K', аналогичным модулю сжимаемости трехмерной жидкости. Обозначая поверхность, занимаемую данной совокупностью N адсорбированных частиц, через S, получим

$$\Delta p' = -K' \frac{\Delta S}{S_0},$$

т. е.

$$\Delta\sigma = K' \frac{\Delta S}{S_0} = -K' \frac{\Delta n'}{n'}.$$

Можно, далее, приписать жидкообразным адсорбированным пленкам «текучесть», характеризуемую некоторым двухмерным коэффициентом

вязкости η', и «твердость», характеризуемую двухмерным модулем сдвига G' и обычно, так же как и у трехмерных жидкостей, маскируемую текучестью. Для объяснения медленности протекания пленок через плоский капилляр коэффициенту поверхностной вязкости обычно приписывались чрезвычайно высокие значения. Как показал, однако, В. Г. Левич,[8] этот коэффициент не играет практически никакой роли в указанных явлениях, которые пблностью объясняются обычной трехмерной гидродинамикой при условии отсутствия скольжения между адсорбированным слоем и жидкой «подкладкой» (т. е. поверхностью адсорбента), а также ограничивающими его твердыми стенками.

Наличие упругости на сдвиг приписывается не жидкообразным, а твердообразным адсорбированным слоям. В ряде случаев, однако, наблюдаемые явления объясняются, по-видимому, сочетанием сдвиговой упругости с текучестью в духе максвелловской релаксационной теории.

Особенно эффектным проявлением наличия адсорбированных слоев поверхностно-активных веществ является успокаивающее действие мономолекулярной масляной пленки на волнение поверхности воды. Развивая идею Рэлея и Лэмба, В. Г. Левич показал, что дело здесь сводится к изменению граничных условий для свободной поверхности воды, покрытой пленкой. А именно: присутствие последней не только меняет нормальную силу капиллярного давления $\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$ (в соответствии с уменьшением поверхностного натяжения), но, кроме того, создает тангенциальную силу, обусловливаемую поверхностной упругостью пленки и равную на единицу поверхности $K'\frac{\Delta n'}{n'}$.

В отсутствие такой пленки волновое движение жидкости (адсорбента) может сохранять безвихревой характер и тангенциальные компоненты тензора вязких напряжений

$$P_{xz}=\eta\left(\frac{\partial v_x}{\partial z}+\frac{\partial v_z}{\partial x}\right) \text{ и } P_{yz}=\eta\left(\frac{\partial v_y}{\partial z}+\frac{\partial v_z}{\partial y}\right),$$

где η — обычная объемная вязкость жидкости, исчезают на поверхности жидкости $z=0$. Если же поверхность жидкости покрыта упругой пленкой, то граничные условия имеют вид

$$P_{xz}=\frac{K'}{n'}\cdot\frac{\partial n'}{\partial x}, \quad P_{yz}=-\frac{K'}{n'}\cdot\frac{\partial n'}{\partial y},$$

что несовместимо с безвихревым характером волнового движения. Это обстоятельство приводит к вихреобразованию, не изменяющему характера поверхностных волн, но вызывающему благодаря обычной вязкости жид-

[8] В. Г. Левич. К теории поверхностных явлений. М., 1941.

кости (а не какой-либо особой вязкости адсорбированного слоя) значительное увеличение их затухания.

Особый интерес представляют, с молекулярно-кинетической точки зрения, явления перехода адсорбированной пленки из разреженного (газоподобного) состояния в конденсированное (жидкоподобное или твердоподобное) при изотермическом сжатии участка поверхности, на котором сосредоточены адсорбированные частицы, или же при охлаждении всей системы. В обоих случаях «газоподобная» пленка достигает при определенном предельном значении σ, зависящем от T, «насыщения» и начинает конденсироваться. При этом зависимость $-\sigma$ от T имеет такой же вид, как зависимость давления насыщенного пара от температуры, т. е. определяется уравнением, аналогичным уравнению Клаузиуса—Клапейрона,

$$-\frac{d\sigma}{dT}=\frac{r}{T(S'-S'')},$$

где r — скрытая теплота поверхностной конденсации, а S' и S'' — величины поверхностей, занимаемых рассматриваемым числом адсорбированных частиц N' и N'' в газоподобной и жидкоподобной фазах соответственно.

Полной аналогии между конденсированными пленками и трехмерными жидкими или твердыми телами не может существовать уже хотя бы потому, что эти пленки сами покоятся на жидкой основе (или вообще на поверхности постороннего тела). При дальнейшем сжатии жидкоподобной пленки, состоящей из сильно вытянутых (стержнеобразных) молекул, образуется не двухмерный аналог кристаллического тела, а скорее аналог твердого аморфного тела с правильной ориентацией адсорбированных стержнеобразных молекул в направлении, перпендикулярном поверхности адсорбента (Лэнгмюр). Таким образом, эта твердая фаза напоминает по своему строению скорее анизотропную жидкость, нежели обычный трехмерный кристалл. Необходимо, впрочем, отметить, что в ряде случаев (например, при адсорбции жирных кислот) правильная ориентация адсорбированных частиц имеет место уже в жидкообразной фазе, не обладающей заметной упругостью формы.

§ 3. Полимолекулярные пленки (термодинамическая теория)

Мы ограничивались до сих пор рассмотрением мономолекулярных адсорбированных слоев. В случае несмешивающихся жидкостей одна из них может быть покрыта более или менее толстым слоем другой. Пограничная поверхность между обеими жидкостями (*1*, *2*) характеризуется определенным поверхностным натяжением $\sigma_{1,2}$, которое в отсутствие мономолекулярных адсорбированных слоев переменной концентрации может быть отождествлено со свободной энергией на единицу площади $w_{1,2} - Ts_{1,2}$, где $w_{1,2}$ и $s_{1,2}$ обозначают удельную поверхностную энергию и энтропию. Энергия $w_{1,2}$ практически не зависит от температуры, определяясь

силами взаимодействия между частицами обеих жидкостей, тогда как энтропийная часть — $Ts_{1,2}$ зависит от теплового движения пограничной поверхности.

Представим себе жидкое или твердое тело (*1*) с практически бесконечной (плоской) поверхностью, часть которой A покрыта тонкой пленкой второй жидкости (*2*) толщиной $h=\frac{V_2}{A}$, где V_2 — объем этой жидкости.

Если толщина h достаточно велика, то изменение свободной энергии системы, обусловленное нанесением рассматриваемой пленки на поверхность A, определяется формулой

$$F=(\sigma_{2,0}+\sigma_{1,2}-\sigma_{1,0})A,$$

где $\sigma_{i,0}$ — поверхностное натяжение i-того тела ($i=1,2$) по отношению к воздуху.

Если количество жидкости (*2*), образующей пленку, остается неизменным, то при увеличении поверхности A на dA свободная энергия возрастает на $\sigma_0 dA$, где

$$\sigma_0=\sigma_{2,0}+\sigma_{1,2}-\sigma_{1,0}.$$

Отсюда следует, что в случае толстой пленки, т. е. в случае независимости величины $\frac{F}{A}$ от h, эту величину можно трактовать как поверхностное натяжение пленки.

В том случае, когда последняя распределяется по очень большой площади и становится очень тонкой (порядка 10^{-5} см и меньше), свободная энергия F перестает быть пропорциональной площади, но начинает зависеть от последней более сложным образом. При таких условиях поверхностное натяжение пленки определяется формулой

$$\sigma=\frac{\partial F}{\partial A}.$$

Эту величину, представляющую собой некоторую функцию толщины пленки h, не следует отождествлять со свободной энергией пленки на единицу площади $f=\frac{F}{A}$. Соотношение между σ и f имеет вид

$$\sigma=f+A\frac{\partial f}{\partial A},$$

или, так как $A=\mathrm{const}/h$,

$$\sigma=f-h\frac{\partial f}{\partial h}. \qquad (9)$$

В некоторых случаях представляется более удобным вместо свободной энергии рассматривать термодинамический потенциал

$$\Phi=F-A\sigma$$

как некоторую функцию T и σ, с помощью которой площадь A определяется формулой

$$A = -\frac{\partial \Phi}{\partial \sigma}.$$

Если поверхностное натяжение $\sigma = \frac{\partial F}{\partial A}$ имеет для всех значений A отрицательный знак (т. е. представляет собой положительное двухмерное давление), то пленка при отсутствии внешних сил стремится распространиться по всей поверхности тела *1* до тех пор, пока не станет мономолекулярной, после чего она может расщепиться на две фазы — конденсированную и газоподобную. В противном случае, т. е. если $\sigma > 0$ для всех значений A, пленка должна стремиться стянуться в одну толстую каплю, которая остается в соприкосновении с *1* вдоль некоторой минимальной площади лишь благодаря влиянию силы тяжести.

Необходимо отметить, что поведение пленки характеризуется не только знаком σ, но также знаком производной σ по A, т. е. величины $\frac{\partial \sigma}{\partial A} = \frac{\partial^2 F}{\partial A^2}$, которая определяет с ж и м а е м о с т ь пленки под влиянием внешних сил. В случае трехмерной жидкости условие устойчивости заключается в уменьшении давления при увеличении объема, что соответствует положительному значению модуля сжимаемости $K = -V\frac{\partial p}{\partial V}$. В случае двухмерной пленки аналогичное условие сводится к требованию, чтобы поверхностное натяжение (соответствующее отрицательному давлению) в о з р а с т а л о с увеличением площади, т. е. чтобы $\frac{\partial \sigma}{\partial A} > 0$. Физический смысл этого условия явствует из рассмотрения равновесия пленки под влиянием внешних сил, приложенных к ее границе в виде постоянного натяжения α. В состоянии равновесия это внешнее натяжение должно уравновешиваться внутренним σ. Если теперь увеличить или уменьшить площадь A на величину dA, то пленка будет стремиться вернуться в исходное состояние, в первом случае — если σ становится больше α, а во втором — если σ становится меньше α, т. е. если (в обоих случаях) $\frac{\partial \sigma}{\partial A} > 0$.

Тот же результат вытекает из рассмотрения свободной энергии пленки. В присутствии внешнего натяжения α ее «внутренняя» свободная энергия F должна быть уменьшена на величину αA. Условие м и н и м у м а величины $F - \alpha A = \Phi$ в состоянии равновесия дает $\frac{\partial}{\partial A}(F - \alpha A) = 0$, т. е. $\sigma = \alpha$ и $\frac{\partial^2 (F - \alpha A)}{\partial A^2} > 0$, т. е. $\frac{\partial \sigma}{\partial A} > 0$.

Заменяя A через const/h и пользуясь выражением (9) для σ, имеем

$$\frac{\partial \sigma}{\partial h} = -h\frac{\partial^2 f}{\partial h^2}.$$

Условие устойчивости пленки $\frac{\partial \sigma}{\partial h} < 0$ может быть, следовательно, переписано в виде неравенства

$$\frac{\partial^2 f}{\partial h^2} > 0, \qquad (9a)$$

обозначающего, что зависимость f от h должна изображаться кривой, вогнутой по отношению к оси h.

Мы видим, таким образом, что независимо от знака поверхностного натяжения σ (т. е. от того, стремится ли пленка растянуться или сократиться), оно должно монотонно возрастать по алгебраической величине с увеличением площади A, если только пленка сохраняет способность оставаться в состоянии устойчивого равновесия при наличии внешних сжимающих или растягивающих сил.

Если эти два условия реализуются для всех значений A (т. е. h), то следует различать три случая.

1. $\sigma > 0$ для всех значений h. При этом пленка стремится сжаться в каплю наименьших возможных размеров, ограниченных влиянием силы тяжести. Можно говорить о «несмачивающей» пленке.

2. $\sigma < 0$ для всех значений h. Пленка стремится распространиться по всей достижимой площади. В этом случае жидкость *2* полностью смачивает поверхность *1*.

3. $\sigma < 0$ для $h > h_0$ и $\sigma > 0$ для $h < h_0$. В этом случае жидкая пленка при отсутствии внешних сил имеет равновесную толщину, для которой $\sigma = 0$.

Если в некотором промежутке значений h производная $\frac{\partial \sigma}{\partial h}$ оказывается положительной, то устойчивые пленки могут существовать лишь вне этого промежутка. Более того, с термодинамической точки зрения область неустойчивости должна простираться за пределы последнего так же, как это имеет место в ван-дер-ваальсовской теории «газо-жидкого» тела.

Тот факт, что между изотермами $p(V)$ подобного тела и изотермами $-\sigma(A)$ жидкой пленки может существовать тесная аналогия, был впервые отмечен А. Н. Фрумкиным.[9] Эта аналогия не может быть полной лишь в области малых значений A, так как при $A \to 0$, т. е. $h \to \infty$, σ стремится к конечному значению $\sigma_0 = \sigma_{2,0} + \sigma_{1,2} - \sigma_{1,0}$, тогда как $-p$ стремится к $-\infty$ при $V \to 0$. Считая (для простоты) σ отрицательным для всех значений («смачивающая» пленка), можно представить зависимость $-\sigma(A)$ кривой типа рис. 42 или 43.

Кривая рис. 42 представляет собой почти точное воспроизведение ван-дер-ваальсовской изотермы, отличающееся лишь конечностью величины $-\sigma(0) = -\sigma_0$.

---

[9] A. Frumkin, Acta physicochimica URSS, 9, 313, 1938; ЖФХ, 12, 337, 512, 1938; А. Фрумкин и З. Иофа, ЖФХ, 12, 931, 1939.

При приложении двухмерного внешнего давления к тонкой пленке, первоначально покрывающей большую площадь, последняя должна будет постепенно сокращаться, пока не достигнет некоторой величины A, соответствующей пределу устойчивости пленки. При дальнейшем уменьшении A в последней должна возникнуть новая «фаза» со значительно большей толщиной $h'=\frac{V_2}{A'}$, причем уменьшение A от $A''=\frac{V_2}{h''}$ до A' сопровождается ростом этой толстой пленки за счет тонкой до тех пор, пока последняя не изчезнет полностью. Дальнейшее сокращение A должно вызывать постепенное утолщение результирующей однородной пленки.

Этот процесс совершенно аналогичен процессу конденсации пара в жидкость. Горизонтальная линия $B'B''$, соответствующая равновесию между

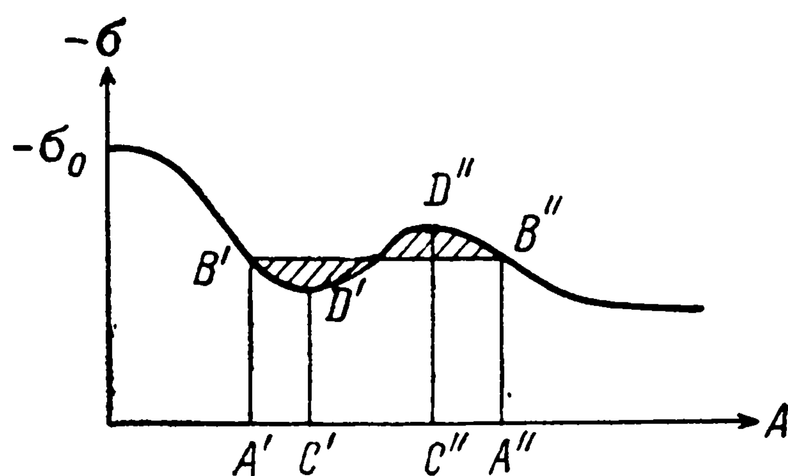


Рис. 42.

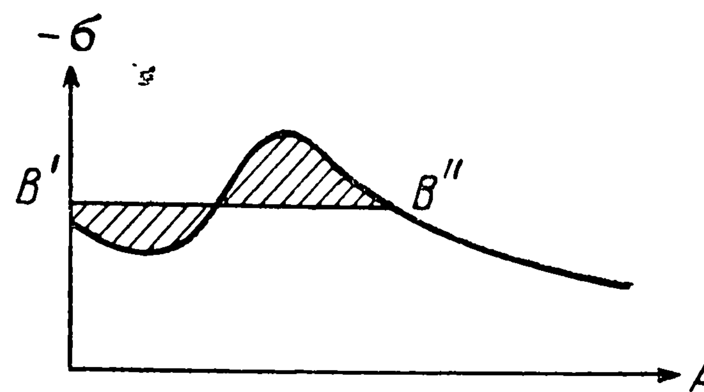


Рис. 43.

тонкой и толстой пленкой, так же как в аналогичном случае изотерм теории Ван-дер-Ваальса, должна рассекать волнистую часть теоретической изотермы на две равновеликие половины.

Рис. 43 отличается от предыдущего лишь тем, что нижняя граница устойчивости A' практически исчезает. Это значит, что «тонкая» пленка (с толщиной h', зависящей от температуры) может находиться в равновесии с толстыми пленками практически любой толщины.

Значения потенциала Ф пленки в точках A' и A'' оказываются, как нетрудно убедиться, одинаковыми, что представляет собой условие сосуществования соответствующих фаз в равновесии друг с другом. Следует подчеркнуть, что состояния, заключенные в промежутке $A'C'$, с одной стороны, и $A''C''$ — с другой, будучи устойчивыми с чисто механической точки зрения $\left(\text{так как для них } \frac{\partial\sigma}{\partial A}>0\right)$, являются тем не менее неустойчивыми, или, вернее, метастабильными, с термодинамической точки зрения, подобно пересыщенному пару или перегретой жидкости.

Согласно А. Н. Фрумкину, предыдущими соотношениями объясняется часто наблюдаемое явление спонтанного расщепления первоначально однородной жидкой пленки, покрывающей данную площадь (если последняя лежит в интервале $A'A''$), на большое число маленьких линз (если тело *1* жидкое) или капелек (если оно твердое). Последние характеризуются оп-

ределенным значением контактного угла θ, который определяется формулой Неймана

$$\cos\theta = \frac{\sigma - \sigma_{1,2}}{\sigma_{2,0}}.$$

Величина σ неправильно отождествляется многими авторами с поверхностным натяжением тела *1* по отношению к воздуху ($\sigma_{1,0}$), тогда как в действительности она равна поверхностному натяжению этого тела по отношению к воздуху при наличии тонкой пленки с равновесной толщиной h', зависящей от температуры.

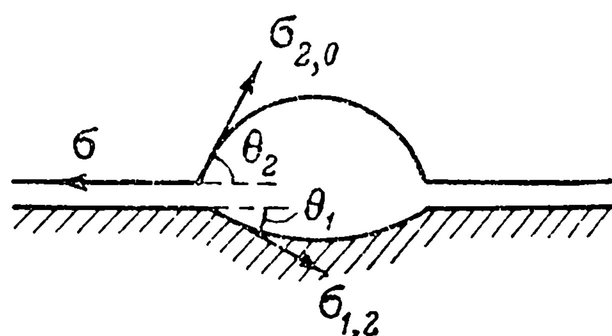


Рис. 44.

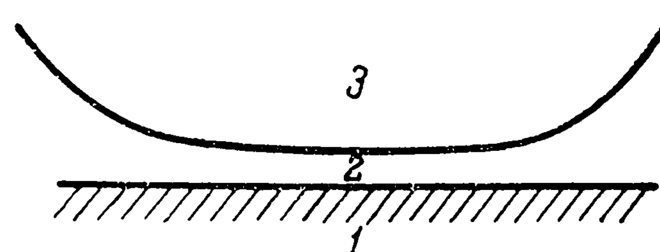


Рис. 45.

В случае жидких линз на жидкой поверхности предыдущая формулировка заменяется следующей:

$$\sigma = \sigma_{1,2}\cos\theta_1 + \sigma_{2,0}\cos\theta_2,$$

где θ_1 и θ_2 — углы между поверхностью пленки и касательными плоскостями к обоим ее краям (см. рис. 44).[10]

Заметим, что в случае рис. 42 образующиеся капельки или линзочки стремятся сохранить некоторую равновесную толщину h', которая очень мала и на которую поэтому не влияет сила тяжести, тогда как в случае рис. 43 размеры и толщина капелек определяются только лишь силой тяжести.

Вышеописанное явление каплеобразования может иметь место как в случае смачивающих пленок ($\sigma_0 < 0$), так и в случае несмачивающих ($\sigma_0 > 0$), которые требуют внешнего натяжения для своего распространения по поверхности тела *1* (при условии достаточно прочной адгезии к барьеру, ограничивающему контур пленки; рис. 45).

В самом деле, предыдущие соотношения, иллюстрированные рис. 42 и 43, не изменяются в своих основных чертах при добавлении к σ произвольной постоянной положительной величины, т. е. при параллельном сдвиге кривых ниже оси A.

---

[10] Полная теория должна учитывать также дополнительную свободную энергию линейной границы капель или линз. Существование этой свободной линейной энергии играет существенную роль в кинетике процесса каплеобразования в «пересжатой» пленке, подобно роли поверхностной энергии трехмерных капелек в пересыщенном паре.

Следует далее отметить, что форма изотерм $\sigma (A)$, так же как и изотерм теории Ван-дер-Ваальса, должна зависеть от температуры. Естественно ожидать, что с повышением последней разность $h'-h''$ уменьшается и что выше некоторой критической температуры поверхностное натяжение становится монотонной (возрастающей) функцией A, соответствующей устойчивому состоянию пленок любой толщины.

Мы предполагали до сих пор, что пленка *2* граничит со свободной поверхностью тела *1*, удерживаясь в равновесии внешним натяжением (или давлением), распределенным вдоль ее границы. Мы рассмотрим теперь противоположный случай пленки, граничащей с очень толстым слоем той же жидкости *2*. Этот случай может быть реализован приближенным образом введением в жидкость *2* газового пузырька и прижиманием последнего к поверхности *1*. При этом поверхность пузырька становится почти плоской, т. е. пленка, отделяющая его от поверхности тела *1*, почти однородна в отношении своей толщины (рис. 45). Аналогичный результат получается при замене газового пузырька каплей какой-либо другой жидкости *3* или же твердым телом с плоской нижней поверхностью.

В этом случае свободную энергию системы удобно измерять, исходя из состояния, соответствующего толстой пленке. Предположим, что площадь пленки остается постоянной (равной A_0), тогда как толщина ее изменяется. Соответствующее изменение свободной энергии $F=A_0 f$ равно $dF = A_0 \frac{\partial f}{\partial h} dh$. Если $\frac{\partial f}{\partial h} < 0$, то пленка стремится утолщиться и соответственно этому производит положительное давление p, величина которого определяется уравнением $A_0 p dh = -dF$, т. е.

$$p = -\frac{\partial f}{\partial h}. \tag{10}$$

Поскольку в случае переменной площади $A=\frac{V}{R}$ свободная энергия, отнесенная к единице площади, f, связана с поверхностным натяжением соотношением

$$\sigma = f + A\frac{\partial f}{\partial A} = f - h\frac{\partial f}{\partial h},$$

мы имеем $\frac{\partial f}{\partial h} = \frac{f-\sigma}{h}$ и, следовательно,

$$p = \frac{\sigma - f}{h}. \tag{10a}$$

Дифференцируя это равенство по h, получаем

$$\frac{\partial p}{\partial h} = \frac{1}{h}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h} - \frac{\partial f}{\partial h}\right) - \frac{\sigma - f}{h^2} = \frac{1}{h}\frac{\partial \sigma}{\partial h} + \frac{-\sigma + f - h\frac{\partial f}{\partial h}}{h^2} = \frac{1}{h}\frac{\partial \sigma}{\partial h},$$

т. е.

$$\left(\frac{dp}{d\sigma}\right)_T = \frac{1}{h}. \tag{10b}$$

Это соотношение может быть выведено более непосредственным образом из условия $\Phi = \min$ при некотором значении h. При этом термодинамический потенциал пленки Φ должен трактоваться как функция поверхностного натяжения σ и давления p. Мы имеем, таким образом,

$$\frac{\partial\Phi}{\partial h} = \frac{\partial\Phi}{\partial\sigma}\frac{\partial\sigma}{\partial h} + \frac{\partial\Phi}{\partial p}\frac{\partial p}{\partial h} = 0,$$

или, так как $\frac{\partial\Phi}{\partial\sigma} = -A$ и $\frac{\partial\Phi}{\partial p} = +V = Ah$,

$$d\sigma - h dp = 0.$$

Это уравнение,[11] совпадающее с (10b), имеет очень простой физический смысл. Если для данного значения h_0 величины h давление пленки p уравновешено внешним давлением p_0, а поверхностное натяжение пленки в то же время уравновешено внешним натяжением, то для бесконечно малого изменения h мы должны иметь

$$p - p_0 = \frac{\sigma - \sigma_0}{h}.$$

Следует заметить, что в случае газового пузырька или капли жидкости *3* внешнее натяжение σ должно равняться сумме $\sigma_{1,3} + \sigma_{2,3}\cos\theta$, где θ — контактный угол. Это равенство позволяет измерять величину σ по углу θ, а также дает возможность проверить соотношение (10a).

Так как p обращается в нуль при $h \to \infty$, p должно иметь положительное значение в случае, если σ возрастает с уменьшением h, т. е. если пленка является динамически устойчивой. В области неустойчивости пленки p может принимать отрицательные значения. Если газовый пузырек или жидкую каплю *3* прижимать к поверхности *1*, то при достижении пленкой предела устойчивости, соответствующего толщине h', она должна скачкообразно превратиться в более тонкую пленку с толщиной h''. При таких условиях пузырек или капля должны как бы прилипнуть к поверхности *1*, т. е. оставаться прочно связанными с ней и при устранении внешних сил.

Этот механизм адгезии газовых пузырьков и жидких капель к граничной поверхности между двумя жидкостями или между жидкостью и твердым телом был предложен Фрумкиным[12] в результате экспериментального исследования влияния электрической разности потенциалов между обоими телами (одним из них в его опытах служила ртуть, а другим — водный

---

[11] Строго говоря, давление p должно действовать не только в нормальном направлении, но также (вдоль краев пленки) и в тангенциальном направлении. При этом эффективное поверхностное натяжение определяется формулой $\sigma_{eff} = \sigma - hp = \sigma - (\sigma - f) = f$, т. е. совпадает со свободной энергией на единицу площади f.

[12] A. N. Frumkin, A. V. Gorodetskaya, B. N. Kabanov und N. I. Nekrasov, Phys. Z. Sowjetunion, 1, 255, 1932; А. В. Городецкая и Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 3, 351, 1932.

раствор какого-либо электролита) на величину контактного угла θ в связи с соотношением

$$\cos\theta = \frac{\sigma - \sigma_{1,3}}{\sigma_{2,3}}.$$

Непосредственное измерение этого угла показало, что поверхностное натяжение σ, обычно интерпретируемое как натяжение свободной (чистой) поверхности тела *1* (ртути) или пограничной поверхности (*1*, *3*), не оставалось постоянным, но изменялось с изменением приложенной разности потенциалов φ примерно таким же образом (хотя и слабее), как и $\sigma_{1,2}$. Отсюда оказывалось необходимым сделать вывод, что поверхность (*1*, 0) или (*1*, *3*) оставалась покрытой тончайшим слоем электролитического раствора (*2*). Последний бывал обычно невидимым; в некоторых случаях, однако, его присутствие обнаруживалось по наличию интерференционных полос (при толщине пленки порядка 10^{-5} см).

Тот факт, что жидкая пленка может находиться в равновесии с газом, наполняющим пузырек, предполагает наличие в пленке некоторого добавочного давления, уравновешивающего давление газа. Этот вывод был сделан Б. В. Дерягиным,[13] обобщившим представление о давлении пленки на тот случай, когда она заключена между двумя твердыми телами, и введшим, таким образом, весьма важное понятие о «расклинивающем» давлении, испытываемом твердыми телами, погруженными в жидкость, при сближении их друг с другом, со стороны тонкой пленки, разделяющей их и тем самым препятствующей их дальнейшему сближению. Величина этого расклинивающего давления и его зависимость от толщины пленки была определена Дерягиным экспериментально с помощью метода газовых пузырьков, причем давление газа (или, вернее, избыток его давления по отношению к атмосферному) измерялся величиной $\frac{2\sigma_{2,0}}{R}$, где R — радиус кривизны сферической части пузыря (основание его, как уже упоминалось выше, при прижимании к плоской поверхности становится также почти плоским, причем жидкая пленка обнаруживает ряд колец Ньютона, которые позволяют измерить ее толщину).

Дерягин показал, что расклинивающее давление проявляется в тонких пленках практически всех жидкостей, соприкасающихся с любыми другими веществами, находящимися в твердом, жидком или газообразном состояниях. Заметим, что при толщине порядка 10^{-5} см расклинивающее давление у большинства жидкостей имеет порядок 1 Г/см^2 и чрезвычайно быстро возрастает с дальнейшим утончением пленки, как это видно из рис. 46, заимствованного из статьи Дерягина. В случае воды оно зависит весьма резким образом от присутствия растворенных в ней электролитов. Присутствие диффузного электрического двойного слоя на границе между

---

[13] Б. В. Дерягин, ЖФХ, 3, 29, 1932; 5, 370, 1934; Acta Physicochimica URSS, 5, 1, 1936.

металлом (ртуть) и раствором электролита само по себе вызывает расклинивающее давление, которое при малых значениях разности потенциалов пропорционально квадрату последней и убывает по экспоненциальному закону с возрастанием толщины.[14] Это изменение не противоречит экспериментальным результатам, однако соответствующее расклинивающее давление по порядку величины при $h \approx 10^{-5}$ см примерно в 1000 раз меньше наблюдаемого на опыте. Отсюда ясно, что расклинивающее давление, обусловленное диффузным двойным слоем, составляет лишь незначительную часть наблюдаемого эффекта. Согласно Фрумкину,[15] этим добавочным эффектом объясняется влияние концентрации электролита и электрической разности потенциалов между электролитом и металлическим электродом на расклинивающее давление тонких пленок, тогда как главная часть расклинивающего давления зависит от сил неэлектрической природы.

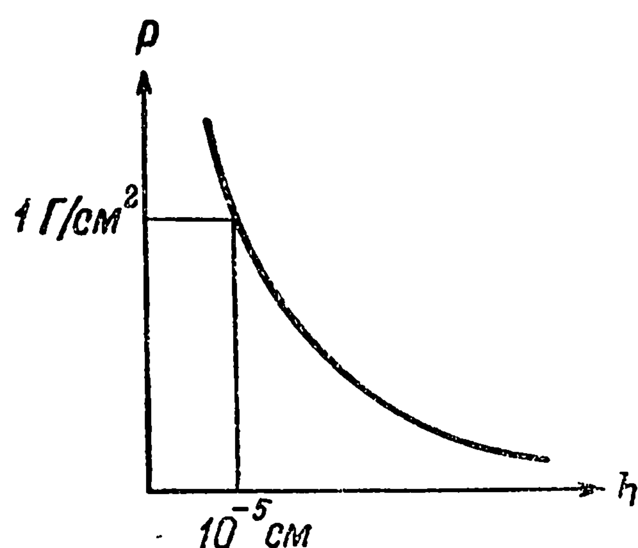


Рис. 46.

Следует отметить, что явление расклинивающего давления было впервые обнаружено Д. Л. Талмудом и С. Е. Бреслером,[16] заметившими, что две капли ртути, погруженные в расплавленный парафин, не коалесцируют, как имеет место в обычных условиях, но остаются разделенными тончайшей пленкой жидкости. Толщину этой пленки они измерили по емкости электрического конденсатора, образованного обеими каплями. Для нее получалось значение порядка 10^{-6} см. Эта толщина должна определяться в принципе равновесием между капиллярным притяжением обеих капель ртути друг к другу, действующим через разделяющую их парафиновую пленку, и расклинивающим давлением последней; для устойчивости равновесия необходимо, чтобы с уменьшением толщины пленки h расклинивающее давление возрастало быстрее, чем силы капиллярного притяжения. Однако понятие расклинивающего давления не было введено названными авторами и величина его не была ими измерена.

Согласно Дерягину, устойчивость коллоидных растворов, образованных твердыми частицами или капельками жидкости, взвешенными в какой-либо жидкой среде, объясняется тем же самым механизмом, что и устойчивость ртутных капель в расплавленном парафине: слипанию коллоидных частиц друг с другом (т. е. коагуляции суспензии или коалесценции эмульсии) препятствует расклинивающее давление разделяющих их жидких пленок.

Эта точка зрения, в основном совершенно правильная, по нашему мнению, нуждается в следующем коррективе. Соображения Дерягина справед-

[14] B. Derjaguin, Trans. Far. Soc., 36, 204, 1940.
[15] A. N. Frumkin und A. V. Gorodetskaya, Acta Physicochimica URSS, 9, 327, 1938.
[16] Д. Л. Талмуд и С. Е. Бреслер. Поверхностные явления. М.—Л., 1934.

ливы лишь в том случае, когда пленки жидкости, служащей дисперсной средой, устойчивы $\left(\text{в смысле критерия } \frac{\partial\sigma}{\partial h} < 0\right)$ при любых толщинах. В том случае, когда они оказываются неустойчивыми в некотором интервале h', h'', они должны, вообще говоря, вызывать противоположный эффект, а именно адгезию коллоидных частиц друг к другу (т. е. коагуляцию раствора), подобно тому как это имеет место при адгезии газовых пузырьков на поверхности ртутного электрода в опытах Фрумкина. С этой точки зрения при коагуляции золя частицы последнего не соприкасаются друг с другом непосредственно, как обычно предполагается, а остаются разделенными тончайшими жидкими прослойками, препятствующими, благодаря своей большой вязкости, скольжению их по отношению друг к другу (явление коацервации).

При таких условиях влияние электролитов на устойчивость коллоидных растворов следует объяснять не непосредственным влиянием электрических сил, т. е. взаимным отталкиванием между покрывающими их электрическими зарядами, а влиянием последних в связи с зарядами противоположного знака, образующими диффузный слой, на устойчивость тонких пленок. Как явствует из опытов Фрумкина и его сотрудников по адгезии газовых пузырьков, эта адгезия прекращается под влиянием достаточно концентрированных двойных слоев, что, очевидно, объясняется стабилизирующим влиянием, оказываемым последними на тонкие пленки раствора электролита, а не непосредственно электростатическим отталкиванием.

§ 4. Молекулярно-кинетическая теория жидких пленок

Переходя к рассмотрению причин, обусловливающих своеобразные свойства тонких пленок, мы оставим в стороне эффекты диффузных электрических слоев (к которым мы еще вернемся ниже) и прежде всего исследуем вопрос о величине поверхностного натяжения и расклинивающего давления в зависимости от толщины пленок, исходя из общего представления о силах молекулярного сцепления как силах чрезвычайно быстро спадающих с увеличением расстояния между частицами.

Обозначим взаимную потенциальную энергию двух частиц, принадлежащих к различным сортам (*1*) и (*2*), как функцию расстояния r между ними через $u_{1,2}(r)$. Потенциальная энергия тела, состоящего из частиц сорта *1* и ограниченного плоской поверхностью MN (рис. 47), по отношению к одной частице сорта *2*, расположенной на расстоянии x от этой поверхности, выражается формулой

$$U_{1,2}(x) = \iint n_1 u_{1,2}(r)\, 2\pi r^2 \sin\theta d\theta dr,$$

где n_1 — число частиц в единице объема тела *1*, а θ — угол между осью x и направлением r.

При данном значении r этот угол может принимать все значения от 0 до θ_2, где $\cos\theta_2 = \frac{x}{r}$. Мы имеем, таким образом, $\int_0^{\theta_2} \sin\theta d\theta = 1 - \frac{x}{r}$ и, следовательно,

$$U_{1,2}(x) = 2\pi n_1 \int_x^{\infty} u_{1,2}(r) r^2 \left(1 - \frac{x}{r}\right) dr.$$

В случае простой степенной зависимости вида $u_{1,2}(r) = -\frac{c_{1,2}}{r^m}$, где $m > 3$, эта формула приводит к следующему выражению для $U_{1,2}(x)$:

$$U_{1,2}(x) = \frac{2\pi c_{1,2} n_1}{(m-2)(m-3)} \frac{1}{x^{m-3}}.$$

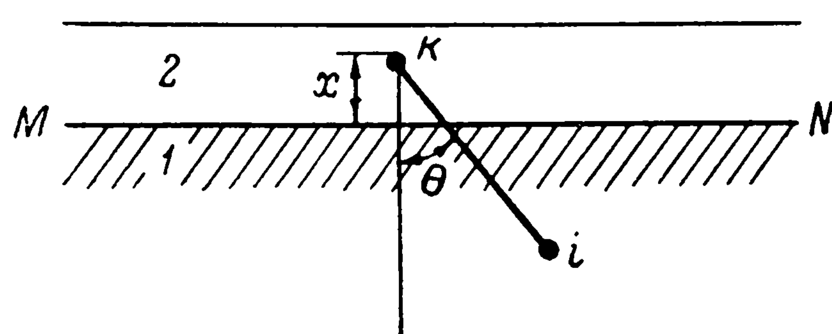


Рис. 47.

Если частицы *2* образуют плоский слой, параллельный поверхности MN и ограниченный плоскостями x и $x+dx$, то потенциальная энергия этого слоя по отношению к телу *1*, отнесенная к единице площади, равна

$$dE_{1,2} = U_{1,2}(x) n_2 dx,$$

где n_2 — число частиц в единице объема слоя.

Отсюда следует, что потенциальная энергия тела *2*, заполняющего полупространство от $x=a$ до $x=\infty$, по отношению к телу *1*, отнесенная к единице площади, может быть выражена формулой

$$E_{1,2}(a) = \int_a^{\infty} U_{1,2}(x) n_2 dx,$$

которая в случае $u_{1,2} = -\frac{c_{1,2}}{r^m}$ сводится к

$$E_{1,2}(a) = \frac{2\pi c_{1,2} n_1 n_2}{(m-2)(m-3)(m-4)} \cdot \frac{1}{a^{m-4}} \equiv -\frac{\gamma_{1,2}}{a^{m-4}}.$$

Это выражение имеет смысл лишь при $m > 4$. Для большинства простых веществ взаимная потенциальная энергия двух молекул (или атомов), обусловленная их ван-дер-ваальсовским притяжением, обратно пропорциональна 6-й степени их взаимного расстояния (согласно «дисперсионной» теории Лондона). В этом случае ($m=6$) $\gamma_{1,2} = \pi/12\ c_{1,2} n_1 n_2$. При этом наименьшее допустимое значение расстояния a ни в коем случае не может

считаться нулем; его можно отождествить с взаимным расстоянием $\delta_{1,2}$ между молекулами *1* и *2* при их «столкновении» друг с другом (газокинетический диаметр). По порядку величины оно составляет несколько ангстрем.[17]

Считая частицы обоих сортов одинаковыми, $(1)\equiv(2)$, и $a=\delta_{1,1}$, получим взаимную потенциальную энергию двух половин одного и того же тела, фактически соприкасающихся друг с другом, т. е. образующих сплошное тело, отнесенную к единице площади. Эта энергия, взятая с обратным знаком, равна работе, которую нужно затратить для того, чтобы разорвать тело на две половины (т. е. удалить последние на достаточно большое расстояние друг от друга). Эта работа $-E_{i,i}(\delta_{i,i})(i=1,2)$ может быть отождествлена с удвоенным значением поверхностной энергии тела i по отношению к воздуху (отнесенной к единице площади), т. е. с $2w_{i,0}$. Аналогичным образом нетрудно видеть, что величина $-E_{1,2}(\delta_{1,2})$ равна поверхностной энергии тел *1* и *2* при соприкосновении их друг с другом, уменьшенной на сумму их поверхностных энергий по отношению к воздуху: $w_{1,2}-w_{1,0}-w_{2,0}$.

Рассмотрим теперь потенциальную энергию системы (*1*, *2*) в том случае, когда тело *2* присутствует в виде пленки конечной (малой) толщины h, покрывающей тело *1*. Взаимная потенциальная энергия обоих тел, отнесенная к единице площади, равна

$$\int\limits_{\delta_{1,2}}^{h} U_{1,2}(x)\,n_2dx=\int\limits_{\delta_{1,2}}^{\infty} U_{1,2}(x)\,n_2dx-\int\limits_{h}^{\infty} U_{1,2}(x)\,n_2dx=$$

$$=E_{1,2}(\delta_{1,2})-E_{1,2}(h)=-\frac{\gamma_{1,2}}{\delta_{1,2}^{m_{1,2}-4}}+\frac{\gamma_{1,2}}{h^{m_{1,2}-4}}$$

в случае, если энергия взаимодействия между частицами *1* и *2* обратно пропорциональна $m_{1,2}$-той степени расстояния. Для получения полной энергии системы (*1*, *2*), или, вернее, той ее части, которая зависит от h, к предыдущей величине необходимо прибавить собственную энергию пленки (по отношению к самой себе). Эта энергия может быть определена, исходя из рассмотрения толстого слоя жидкости *2*, состоящего из пленки толщиной h, и второго слоя *1* с очень большой толщиной H. Энергия слоя (*1*+*2*) равна, очевидно, сумме собственных энергий обеих половин и их взаимной энергии. С другой стороны, эта суммарная энергия (отнесенная к единице поверхности) может быть представлена в виде суммы объемной энергии $-Q_2(H+h)$ (где Q_2 — скрытая теплота испарения, отнесенная

---

[17] Строго говоря, при столь быстром спадании сил взаимодействия с расстоянием вычисление взаимной потенциальной энергии двух тел путем интегрирования недопустимо и должно быть заменено более сложной операцией, заключающейся в суммировании эффектов, соответствующих близлежащим молекулам, и интегрировании поправочных эффектов, обусловленных более отдаленными молекулами.

к единице объема) и удвоенной поверхностной энергии $2w_{2,0}$. Собственная энергия большей части слоя может быть представлена аналогичным образом, т. е. в виде суммы $-Q_2H$ и $2w_{2,0}$.

Отсюда следует, что собственная энергия меньшей части (т. е. пленки) равна разности Q_2h и взаимной энергии обеих частей, т. е. $E_{2,2}$ ($\delta_{2,2}$).

Мы получаем, таким образом, для полной энергии системы (*1*, *2*) следующее выражение:

$$w = -\gamma_{1,2}\left(\frac{1}{\delta_{1,2}^{m_{1,2}-4}} - \frac{1}{h^{m_{1,2}-4}}\right) + \gamma_{2,2}\left(\frac{1}{\delta_{2,2}^{m_{2,2}-4}} - \frac{1}{h^{m_{2,2}-4}}\right) + Q_2h. \quad (11)$$

Последний член в этом выражении, пропорциональный h, может быть опущен при вычислении поверхностного натяжения и расклинивающего давления $\left(\text{ввиду соотношений } \sigma = f - h\frac{\partial f}{\partial h} \text{ и } dp = \frac{1}{h}d\sigma\right)$. Мы можем, следовательно, положить

$$w = \frac{\gamma_{1,2}}{h^{\mu_{1,2}}} - \frac{\gamma_{2,2}}{h^{\mu_{2,2}}} + \text{const}, \quad (11a)$$

где $\mu_{i,k} = m_{i,k} - 4$, и заменить const нулем.

Если пленка (*2*) заключена между двумя полубесконечными телами (*1*) и (*3*), то это выражение заменяется следующим более сложным:

$$w = \frac{\gamma_{1,2}}{h^{\mu_{1,2}}} + \frac{\gamma_{2,3}}{h^{\mu_{2,3}}} - \frac{\gamma_{2,2}}{h^{\mu_{2,2}}} + \frac{\gamma_{1,3}}{h^{\mu_{1,3}}}, \quad (11b)$$

где последний член характеризует переменную часть взаимной потенциальной энергии тел (*1*) и (*3*).

Пренебрегая энтропией слоя, точнее, системы (*1*, *2*, *3*), или считая температуру T равной нулю, мы можем отождествить энергию w со свободной энергией на единицу площади f.

Расклинивающее давление, или, точнее, его статическая часть, зависящая только от потенциальной энергии, может быть вычислена согласно формуле $p_{\text{ст}} = -\frac{dW}{dh}$ [ср. с уравнением (10)]. Рассматривая случай, соответствующий уравнению (11a), и принимая для простоты $m_{1,2} = m_{2,2} = 6$ (лондоновские дисперсионные силы), мы получим

$$p_{\text{ст}} = \frac{2(\gamma_{1,2} - \gamma_{2,2})}{h^3}. \quad (12)$$

Таким образом, расклинивающее давление оказывается в этом случае обратно пропорциональным кубу толщины слоя. Оно оказывается, однако, не обязательно положительным; в случае $\gamma_{1,2} < \gamma_{2,2}$ оно отрицательно для всех значений h. Беря производную по h, имеем

$$\frac{dp}{dh} = -\frac{d^2w}{dh^2} = -\frac{6(\gamma_{1,2} - \gamma_{2,2})}{h^4}. \quad (12a)$$

Согласно (9а), это выражение должно быть отрицательным для того, чтобы пленка являлась устойчивой. Мы видим, следовательно, что устойчивая пленка должна производить положительное расклинивающее давление.

Порядок величины этого давления может быть определен следующим образом. Как было показано выше, величина $\frac{\gamma_{i,j}}{\delta^2_{i,i}}$ равна удвоенному значению поверхностной энергии i-того тела по отношению к воздуху (при $T=0$). Полагая $\frac{\gamma_{1,2}-\gamma_{2,2}}{\delta^2}=\frac{\gamma}{\delta^2}\approx 100$ дин/см, получаем $p\approx\frac{\gamma}{h^3}=\frac{\gamma}{\delta^2}\frac{\delta^2}{h^3}\approx 10\frac{\delta^2}{h^3}$, что при $\delta\approx 2\cdot 10^{-8}$ см и $h=10^{-5}$ см дает $p=40$ дин/см^2. Это значение примерно в 20 раз меньше того, которое было получено экспериментально Дерягиным для большинства жидкостей. Согласие с опытом можно было бы

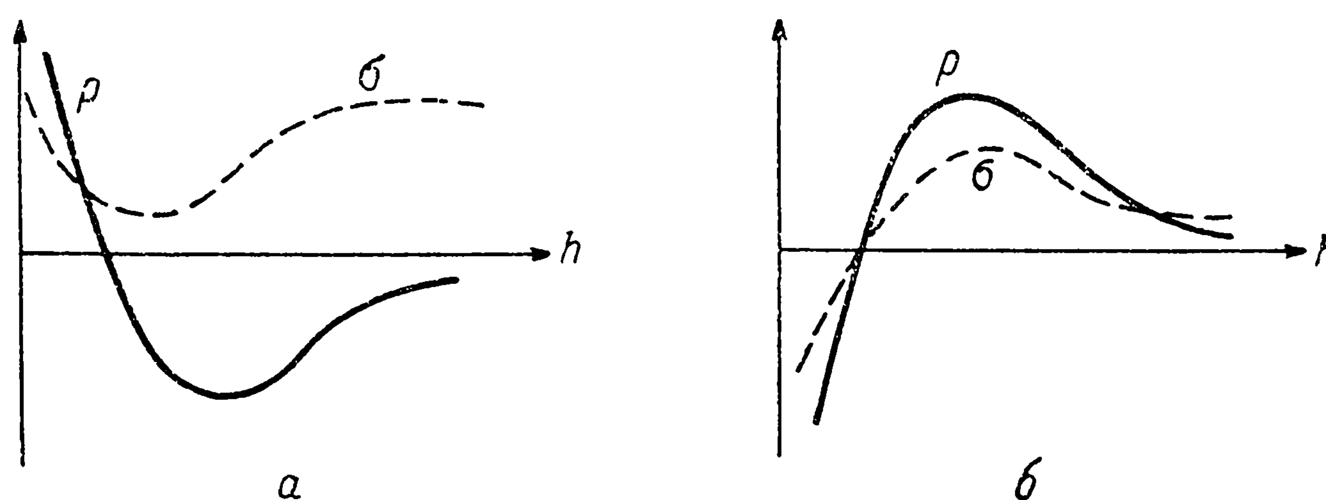


Рис. 48.

несколько улучшить, увеличив в два раза расстояние δ (и соответственно этому коэффициент γ). Все же следует признать, что оно остается не вполне удовлетворительным. Заметим, что при $h\to\delta$ расклинивающее давление стремится к максимальному значению порядка $4\cdot 10^{10}$ дин/см$^2\approx 4000$ атм., т. е. значению того же порядка величины, что и внутреннее давление в жидкостях.

Предыдущие результаты не изменяются существенным образом, если показатели $\mu_{1,2}$ и $\mu_{2,2}$ в (11а) считать различными (отказавшись от применения лондоновской теории сил сцепления в ее элементарной форме). При этом, однако, σ и p перестают быть монотонными функциями h. Так, например, при $\mu_{1,2} > \mu_{2,2}$ функции $p\ (h)$ и $\sigma\ (h)$ имеют вид, изображенный соответственно сплошной и пунктирной линией на рис. 48, *а*, тогда как в противоположном случае ($\mu_{1,2} < \mu_{2,2}$) они имеют вид, изображенный на рис. 48, *б*.

Отсюда следует, что в первом случае пленка должна была бы быть неустойчивой в области больших толщин, а во втором — в области малых. Оба случая не соответствуют действительности, так как на самом деле область неустойчивости, если она существует, относится только к некоторым промежуточным значениям h.

В § 2 было показано, что в случае разреженных мономолекулярных слоев поверхностное натяжение оказывается всегда уменьшенным по отношению к значению, соответствующему чистой поверхности, на величину $p'=nkT$, где n — число частиц, адсорбированных на единице площади. Так как в области $h \sim 0$ это число является до некоторой степени эквивалентным h, мы видим, что в этой области σ непременно должно возрастать с уменьшением h.

Следует подчеркнуть, что это предельное возрастание поверхностного натяжения при $h \to 0$ обусловлено не уменьшением потенциальной энергии, а у м е н ь ш е н и е м п о в е р х н о с т н о й э н т р о п и и, которая входит в зависящий от температуры член в выражении для поверхностной свободной энергии $f=w-Ts$.

Мы видим, таким образом, что стабилизация тонкой пленки в случае рис. 48, *б* может быть обеспечена энтропийным эффектом (т. е. в сущности тепловым движением). Представляется естественным ожидать, что аналогичный энтропийный эффект может обеспечить устойчивость более толстых пленок, соответствующих случаю рис. 48, *а*.

Как было показано в § 1, поверхностная энтропия жидкого (или твердого) тела бесконечной толщины зависит от теплового движения его поверхности и на единицу поверхности равна $kn \ln\left(\frac{\bar{\nu}}{\overline{\nu'}}\right)$, где $\bar{\nu}$ и $\overline{\nu'}$ — геометрическое среднее частот колебаний, связанных соответственно с объемом и поверхностью тела, а n — число атомов на единицу площади.

В случае жидкой пленки конечной толщины h, покоящейся на абсолютно твердом теле, волны поверхностного типа могут распространяться лишь в случае, если длина их мала в сравнении с h. В самом деле, основное свойство поверхностных волн заключается в быстром уменьшении их амплитуды с удалением от поверхности жидкости внутрь последней. В случае капиллярных волн зависимость амплитуды от глубины под поверхностью выражается экспоненциальным множителем $e^{-\alpha z}$, где $\alpha=\frac{2\pi}{\lambda}$.

В случае рэлеевских волн амплитуда колебаний пропорциональна сумме двух показательных членов с различными множителями α_1 и α_2 одного и того же порядка величины $\frac{2\pi}{\lambda}$.

Хотя в принципе подобные волны могут существовать в сколь угодно тонких слоях (подобно волнам тяжести в мелких бассейнах), они в этом случае не могут трактоваться как поверхностные волны, так как движение, образующее их, не ограничивается свободной поверхностью пленки, а распространяется на всю ее толщу, так что соответствующая энтропия оказывается практически пропорциональной толщине h и, следовательно, несущественной для поверхностного натяжения.

Отсюда следует, что при определении поверхностной энтропии жидкой пленки с толщиной h (за вычетом той части, которая пропорциональна h) мы должны ограничиться лишь такими поверхностными вол-

нами, длина которых не превосходит некоторого критического значения λ_h порядка h. Так как число колебательных степеней свободы с волновым числом, превосходящим k_h, равно на единицу площади

$$\pi\left(k_{\max}^2 - k_h^2\right) = n\left(1 - \frac{\lambda_{\min}^2}{\lambda_h^2}\right) = n\left(1 - \frac{\delta^2}{h^2}\right),$$

где n — число поверхностных молекул, приходящихся на единицу площади, и δ — длина порядка $\sqrt{\frac{1}{n}}$, т. е. порядка среднего расстояния между соседними молекулами, вклад поверхностных волн в энтропию, отнесенную к единице площади, оказывается равным

$$s = kn\left(1 - \frac{\delta^2}{h^2}\right)\ln\frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}_h'}. \tag{13}$$

Зависимости $\bar{\nu}_h'$ — средней частоты эффективных колебаний — от h можно при этом не учитывать и отождествить $\bar{\nu}_h'$ с $\bar{\nu}_\infty'$ или $\nu_{\max}'$. Замечая, что $kn\ln\frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'} = s_\infty$ есть поверхностная энтропия толстого слоя, можем переписать последнюю формулу в виде

$$s = s_\infty\left(1 - \frac{\delta^2}{h^2}\right). \tag{13a}$$

Соответствующая «кинетическая», или энтропийная, часть поверхностного натяжения $\sigma_k = -T\left(s - h\frac{\partial s}{\partial h}\right)$ равна, следовательно,

$$\sigma_k = -s_\infty T\left(1 - \frac{3\delta^2}{h^2}\right). \tag{14}$$

Это выражение возрастает с уменьшением h, как и должно быть для обеспечения устойчивости тонких пленок.

Если поверхностная энергия пленки выражается формулой (11a), соответствующей монотонному изменению давления (12), то при условии $m_{1,1} = m_{1,2} = 6$ «статическая» часть поверхностного натяжения

$$\sigma_s = w_\infty + \frac{3\gamma}{h^2}, \tag{14a}$$

где $\gamma = 2\left(\gamma_{1,2} - \gamma_{2,2}\right)$. Любопытно, что в этом случае, т. е. в случае обычных ван-дер-ваальсовских сил между молекулами с потенциальной энергией, обратно пропорциональной 6-й степени расстояния, зависимость статической части поверхностного натяжения пленки от ее толщины оказывается такой же, как и у кинетической части, т. е. выражается членом, обратно пропорциональным квадрату толщины.

Складывая обе части поверхностного натяжения, получаем:

$$\sigma = \sigma_\infty + 3\left(\frac{\gamma}{\delta^2} + s_\infty T\right)\frac{\delta^2}{h^2}. \tag{15}$$

Оба члена в скобках имеют один и тот же порядок величины, причем $\frac{\gamma}{\delta^2}$ приблизительно равно w_∞ (при $\gamma > 0$). При $\gamma < 0$ второй член должен перевешивать первый так, чтобы σ возрастало с уменьшением h; того же следует ожидать и в противоположном случае.

Мы видим, таким образом, что учет энтропийной части поверхностного натяжения позволяет объяснить устойчивость толстых пленок. Однако согласие между теорией и опытом в отношении численных значений σ и p улучшается при этом весьма незначительно. Как уже указывалось выше, на опыте p оказывается порядка 1 Г/см² при $h=10^{-5}$ см, тогда как, согласно (15), мы имеем

$$p = 6\left(\frac{\gamma}{\delta^2} + s_\infty T\right)\frac{\delta^2}{h^3} \text{ дин/см}^2,$$

что при $h = 10^{-5}$, $\delta = 3 \cdot 10^{-8}$ и $\frac{\gamma}{\delta^2} \approx s_\infty T = 5$ дин/см составляет 60 дин/см².

Аналогичные результаты получаются и в случае более сложных выражений (11) или (11b). Пунктирная кривая рис. 48 приобретает при этом более или менее резко выраженный максимум со стороны больших толщин, так что область неустойчивости ограничивается некоторым интервалом промежуточных толщин. В случае рис. 48 энтропийный член должен иметь особенно существенное значение в области малых толщин, где без учета теплового движения пленка не была бы устойчивой.

Следует отметить, что в случае наиболее тонких мономолекулярных пленок, особенно таких, которые соответствуют разреженному двухмерному газу, характер теплового движения существенным образом отличается от того, который описывается как суперпозиция поверхностных — капиллярных или рэлеевских — волн. В последнем случае движение направлено частично по нормали к поверхности и исчезает на неподвижной границе (например, нижней поверхности пленки, лежащей на абсолютно твердой подложке), тогда как в первом оно происходит в направлении, параллельном поверхности, осуществляясь путем самодиффузии адсорбированных молекул вдоль последней. В действительности молекулы колеблются около положений равновесия как в тангенциальном, так и в нормальном направлениях, «перескакивая» время от времени из одного положения равновесия в другое. Поверхностная энтропия существенно зависит, однако, только от тангенциальной компоненты теплового движения, сводящейся к двухмерной диффузии адсорбированных молекул.

Если число этих молекул настолько велико, что они образуют конденсированный мономолекулярный слой, характер теплового движения в направлении, параллельном поверхности, претерпевает существенное

изменение. Естественно представить себе, что это изменение заключается в превращении его в двухмерное волновое движение, состоящее из продольных и поперечных волн, причем последние напоминают до некоторой степени рассмотренные выше рэлеевские волны, а первые — поверхностные волны, введенные Лэмбом. Макроскопическое рассмотрение этих волн затрудняется тем, что они связаны с нарушением обычных условий непрерывности, предполагающих, что адсорбированные молекулы остаются неподвижными при неподвижности поверхности адсорбента. Необходимо иметь в виду, что самодиффузия адсорбированных молекул должна совершаться и в конденсированных мономолекулярных слоях, хотя и медленнее, чем в разреженных. Более того, это диффузионное движение, связанное с поверхностным «ползанием», или «перемешиванием», молекул, сохраняется и на свободной поверхности как жидких, так и твердых (кристаллических) тел. Возможно, что именно оно, а не волновое движение как поперечного, так и продольного характера, является наиболее существенным фактором при определении поверхностной энтропии, т. е. зависимости поверхностного натяжения от температуры.

§ 5. Сведение сил сцепления между молекулами к их поверхностной энергии и применение этого метода к вопросам распределения молекул в растворах

Так как молекулярные силы очень быстро убывают с увеличением расстояния (за исключением кулоновских сил между ионами в кристаллах или расплавленных солях), при вычислении различных величин, связанных с силами молекулярного сцепления в жидких телах, можно ограничиваться рассмотрением взаимодействия между одними лишь ближайшими молекулами. Это относится, в частности, к поверхностной энергии жидкостей w, которую мы определили в § 1 как избыточную энергию единицы поверхности, обусловленную недостатком соседей у молекул поверхностного слоя.

Обозначая число ближайших соседей для частицы, находящейся внутри жидкости, через z, а число ближайших соседей для частицы, лежащей на поверхности, через z', получаем

$$w = \frac{1}{2} u_1 (z - z') n', \tag{16}$$

где u_1 — взаимная потенциальная энергия двух соседних частиц, находящихся (в среднем) на расстоянии r (порядка 10^{-8} см) друг от друга, а n' — число частиц, приходящееся на единицу поверхности, равное по порядку величины $\frac{1}{r^2}$. С другой стороны, величина

$$W = \frac{1}{2} n z u_1, \tag{16a}$$

где n — число частиц в единице объема, равное приблизительно $\frac{1}{r^3}$, представляет собой энергию испарения жидкости (т. е. скрытую теплоту испарения при $T=0$), отнесенную к единице объема. Отсюда получается следующее соотношение:

$$\frac{w}{W} = \frac{z - z'}{z} r \approx r \approx 10^{-8} \text{ см.} \tag{16b}$$

Этот результат подтверждается на опыте практически для всех жидкостей. Так, например, для воды $W=500$ кал./см$=2 \cdot 10^{10}$ эрг/см, а $w = \sigma \approx 100$ эрг/см, так что $\frac{w}{W} = 5 \cdot 10^{-9}$ см.

К соотношению между поверхностной энергией жидкости и скрытой теплотой ее испарения можно также подойти несколько другим путем, указанным Лэнгмюром.[18]

Представим себе, что призматический стержень жидкости с поперечным сечением Q разделяется вдоль этого сечения на две половины. При этом образуется новая свободная поверхность $2Q$, возникновение которой связано с увеличением поверхностной энергии на $2Qw$. Продолжая расчленение жидкости на все более и более мелкие элементы, мы дойдем в конце концов до отдельных молекул, причем скрытая теплота испарения жидкости может быть представлена как произведение w на поверхность всех этих молекул Nq. Величина q, представляющая собой поверхность отдельной молекулы, может быть определена, конечно, лишь приближенным образом. Лэнгмюр определяет ее как поверхность шара $4\pi r^2$, объем которого $\frac{4\pi}{3} r^3$ равен объему $\frac{V}{N} = \frac{1}{n}$, приходящемуся на одну молекулу жидкости. Таким образом, согласно Лэнгмюру,

$$q = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{2/3} \approx 5n^{-2/3}.$$

Полагая

$$W = nqw, \tag{17}$$

получаем

$$\frac{w}{W} = \frac{1}{nq} \approx \frac{1}{5n^{1/3}},$$

что по порядку величины совпадает с формулой (16b). В табл. 9 (заимствованной из статьи Лэнгмюра) рассматриваемое соотношение иллюстрируется на ряде примеров.[19]

---

[18] I. Langmuir, Chem. Rev., 13, 147, 1933.

[19] Заметим, что газокинетический диаметр атома гелия равен 1.9 Å, а молекулы водорода 24 Å, что соответствует объему 3.6 Å^3 в первом случае и 7.2 Å^3 во втором. То обстоятельство, что эти объемы значительно меньше тех, которые приходятся на эти частицы в жидкости, связано с малостью сил сцепления между частицами в газе.

Таблица 9

Вещество	$\frac{V}{N}$, Å³	q, Å²	Температура кипения, °K	$\frac{W}{N}\cdot 10^{-14}$, эрг	$\frac{W}{Nq}$, эрг/см²	w, эрг/см²
Гелий	52	68	4.3	0.24	0.35	0.59
Водород	47	63	20.5	1.67	2.7	5.4
Вода (H—OH)	30	48	373	67	140	118
Аргон	47	63	88	11.3	18	35.3
Метан (CH_4)	64	78	112	16.3	21	—
n-C_8H_{18}	266	200	398	56	28	50.7
n-$C_8H_{17}OH$	260	198	467	82	41.5	50.7

Если считать, что энергия одной молекулы, погруженной в жидкость, состоящую из таких же молекул, равна нулю, то изолированной молекуле, например в газообразной фазе, следует приписывать поверхностную энергию wq. Если же, что по существу более правильно, энергию изолированной молекулы считать равной нулю, то молекуле, находящейся внутри жидкости, следует приписывать поверхностную энергию $-wq$. Практически, поскольку во всех расчетах, связанных с изменением в агрегатном состоянии вещества, мы имеем дело лишь с изменениями энергии, обе трактовки эквивалентны. Вторая принципиально более правильна, первая же удобней, ввиду чего Лэнгмюр пользуется именно ею.

Полная энергия $2wQ$, необходимая для разрыва жидкости вдоль поверхности Q, складывается из внешней работы $2\sigma Q$, равной увеличению свободной энергии, и количества теплоты $2TsQ$. При этом величина $2\sigma Q$ представляет собой минимальную работу, необходимую для обратимого и изотермического разрыва (при адиабатическом разрыве температура должна понижаться, так же как и при испарении; при этих условиях работа разрыва совпадает с увеличением полной энергии). Так как для разрыва жидкости достаточно образовать между соответствующими слоями брешь шириной порядка удвоенного расстояния между соседними частицами r, минимальная работа 2σ (на единицу площади) может быть приравнена произведению разрывного усилия на единицу площади на r. Это усилие представляет собой, очевидно, максимальное отрицательное давление p_{max}, которое жидкость может выдержать без разрыва. Мы получаем, таким образом, соотношение

$$p_{max} \approx \frac{2\sigma}{r}.$$

Полагая здесь $r \approx 2\cdot 10^{-8}$ см, получаем для воды ($\sigma = 100$ дин/см) $p_{max} \approx 10^{10}$ дин/см² $= 10^4$ кГ/см², т. е. около 10 000 атм. Для ртути соответствующая цифра увеличивается еще примерно в 5 раз.[20] Этот подсчет показывает,

[20] Заметим, что значение p_{max} (в дин/см²) близко к значению энергии испарения W (в эрг/см³) [ср. формулу (11)].

что разрывная прочность ртути, полученная в опытах Мейера (гл. IV, § 1), составляет менее 1% теоретического значения. Впрочем, в этих опытах, так же как и во всех других опытах статического характера, ставившихся до сих пор, разрыв жидкости происходил не в объеме ее, а на поверхности соприкосновения со стенками содержащего ее сосуда (например, стекла). При этом существенную роль играет наличие слабых мест, обусловленных покрытием стенки тонкими жирными пленками с пониженным поверхностным натяжением по отношению к жидкости (воде, ртути).

Поверхностное натяжение $\sigma_{1,2}$ между двумя жидкостями или жидкостью и твердым телом может быть также определено как минимальная работа, необходимая для отрыва их друг от друга по поверхности 0.5 см^2. В самом деле, увеличение свободной энергии при отрыве тел *1* и *2* по площади Q равно

$$(\sigma_{1,0}+\sigma_{2,0}-\sigma_{1,2})\,Q,$$

так как две новообразующиеся поверхности Q обладают на единицу площади свободными энергиями $\sigma_{1,0}$ и $\sigma_{2,0}$. Таким образом, величина

$$A_{1,2}=\sigma_{1,0}+\sigma_{2,0}-\sigma_{1,2} \tag{18}$$

представляет собой минимальную работу, необходимую для изотермического и обратимого отделения обоих тел друг от друга вдоль 1 см^2 поверхности их соприкосновения (при одинаковости обоих тел $\sigma_{1,2}=0$ и $A_{1,2}=2\sigma$ в согласии с предыдущим). Величину (18), характеризующую адгезию обоих тел, не следует смешивать с величиной $\sigma_0=\sigma_{2,0}-\sigma_{1,0}+\sigma_{1,2}$ (§ 3), которая характеризует смачивание тела *1* жидкостью *2*, т. е. тенденцию второй растекаться по поверхности первого. В противоположность адгезии смачивание не является взаимным свойством.[21]

Заменяя в равенстве (18) σ через w, получаем величину

$$B_{1,2}=w_{1,0}+w_{2,0}-w_{1,2}, \tag{19}$$

представляющую собой полную энергию, которую нужно затратить (в виде теплоты и внешней работы) для отрыва рассматриваемых тел друг от друга вдоль единицы поверхности их соприкосновения.

Это выражение, так же как и в случае однородных жидкостей, может быть применено к отдельным молекулам. Так, например, для разбавленного раствора второго вещества в первом произведение $B_{1,2}q_2$ представляет собой энергию, необходимую для извлечения из раствора одной молекулы второго вещества при условии, что оставляемая ею дырка не закрывается.

Если, как это на самом деле имеет место, дырка закрывается путем слияния жидкости *1*, то выигрывается энергия $w_{1,0}q_2$, так что энергия,

---

[21] Замечая, что $\sigma_{1,2}+\sigma_{2,0}\cos\theta=\sigma_{1,0}$ (ср. рис. 44 при $\theta_1=\theta_2=0$), можно переписать выражение (18) в виде $A_{1,2}=\sigma_{2,0}(1+\cos\theta)$, обеспечивающем возможность вычисления величины адгезии из измерения поверхностного натяжения жидкости $\sigma_{2,0}$ и контактного угла θ.

необходимая для извлечения молекулы второго вещества, уменьшается на ту же величину, сводясь к $(B_{1\,2} - w_{1,0})\,q_2 = (w_{2,0} - w_{1,2})\,q_2$. Эту величину можно, очевидно, определить как скрытую теплоту испарения одной молекулы второго вещества из разбавленного раствора его в первом веществе. Аналогичный смысл имеет величина

$$(B_{1,2} - w_{2,0})\,q_1 = (w_{1,0} - w_{1,2})\,q_1$$

в случае разбавленного раствора *1* в *2*.

Замечая, что величина $w_{2,0}q_2$ представляет собой скрытую теплоту испарения одной молекулы второй жидкости, мы видим, что величины

$$w_{1,2}q_2, \quad w_{1,2}q_1 \tag{19a}$$

можно определить как молекулярные теплоты растворения второй жидкости в первой или первой во второй при больших разбавлениях (считая эти теплоты положительными, если процесс растворения сопровождается поглощением теплоты).

Предыдущее определение не учитывает обратимого изменения энтропии, сопровождающего процесс растворения (имеющего место наряду с необратимым возрастанием энтропии при смешении). Если энергия $w_{1,2}$ не очень мала, то соответствующим тепловым эффектом можно пренебречь.

Значения скрытой теплоты растворения, вычисленные Лэнгмюром с помощью выражений (19a), находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными, если поверхности молекул q_1 и q_2 определены указанным выше способом (в соответствии с выражениями $W_i = n_i q_i w_{i,0}$ для скрытых теплот испарения).

Полученные выше формулы для теплоты растворения нетрудно обобщить на случай концентрированных растворов, т. е., другими словами, бинарных жидких смесей.

Обозначим молекулярные концентрации обеих компонент (т. е. числа молекул первого и второго сорта в кубическом сантиметре) через n_1 и n_2. Если молекулы обоих сортов распределены совершенно беспорядочным образом, то молекулы первого сорта соприкасаются с молекулами второго не по всей своей поверхности q_1, а лишь по части ее $q_{1,2}$, равной в среднем $\frac{n_2}{n_1+n_2}q_1$, тогда как остальная часть $q_{1,1} = \frac{n_1}{n_1+n_2}q_1$ находится в соприкосновении с молекулами того же первого сорта. Полная энергия смеси, поскольку она зависит от соприкосновения между разнородными молекулами, равна, таким образом,

$$Q_{1,2} = w_{1,2}\,(q_{1,2}n_1 + q_{2,1}n_2) = w_{1,2}\,\frac{n_1 n_2}{n_1+n_2}\,(q_1+q_2), \tag{20}$$

или

$$Q_{1,2} = n w_{1,2} c_1 c_2\,(q_1+q_2), \tag{20a}$$

где

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}, \quad c_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} —$$

молярные доли обеих жидкостей, а $n_1 + n_2 = n$ — общее число молекул в единице объема. Так как для чистых жидкостей величины $Q_{i,i}$, равны нулю, величина $Q_{1,2}$ может быть определена как скрытая теплота смешения обеих жидкостей в соответствующей пропорции.

Из (20) вытекает, что дифференциальные теплоты смешения, соответствующие переходу одной молекулы из чистой жидкости (*1* или *2*) в раствор данного состава, выражаются формулами

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial Q_{1,2}}{\partial n_1}\right)_{n_2=\text{const}} &= w_{1,2}(q_1 + q_2)\, c_2^2, \\ \left(\frac{\partial Q_{1,2}}{\partial n_2}\right)_{n_1=\text{const}} &= w_{1,2}(q_1 + q_2)\, c_1^2. \end{aligned} \right\} \tag{21}$$

При выводе этих формул мы совершенно не учитывали возможности существования некоторой степени ближнего порядка в относительном расположении молекул обоих сортов. А именно: в том случае, когда сцепление между частицами разного сорта сильнее, чем между частицами одинакового сорта, т. е. если $w_{1,2} < 0$, молекула каждого сорта должна иметь в своем непосредственном окружении больше молекул другого сорта, чем это соответствует их пропорции, и наоборот.

Если $w_{1,2} > 0$, то сродство между одинаковыми молекулами сильнее, чем между различными, и последние стремятся обособиться друг от друга. (Заметим, что это соотношение встречается для большинства жидких растворов и характеризуется увеличением растворимости с повышением температуры; см. ниже). Если же, напротив, $w_{1,2} < 0$, то сродство между различными молекулами оказывается больше сродства между одинаковыми и они стремятся чередоваться друг с другом подобно атомам A и B в случае бинарных твердых растворов, рассмотренных нами в гл. II. (Это соотношение имеет место для большинства растворов газов в жидкостях и характеризуется уменьшением растворимости с повышением температуры).[22]

---

[22] Для сопоставления обозначений, принятых в этом параграфе, с соотношениямп гл. II, заметим, что величинам U_{AA}, U_{BB} и U_{AB} гл. II соответствуют $-U_{1,2}q_{1,1} = -2w_{1,0}q_{1,1}$; $-U_{2,2}q_{2,2} = -2w_{2,0}q_{2,2}$; $-U_{1,2}q_{1,2} = -(w_{1,0} + w_{2,0} - w_{1,2})\, q_{1,2}$ настоящего параграфа, где $q_{i,k}$ — поверхность соприкосновения двух молекул сортов i и k. Таким образом, величина $\frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) - U_{AB} = U$ принимает вид $U = w_{1,0}(q_{1,2} - q_{1,0}) + w_{2,0}(q_{1,2} - q_{2,0}) - w_{1,2}q_{1,2}$. Для случая $q_{1,1} = q_{2,2} = q_{1,2}$ она сводится, следовательно, к $-w_{1,2}q_{1,2}$.

Доля поверхности молекул первого сорта, находящаяся в соприкосновении с молекулами второго сорта, оказывается увеличенной при учете их взаимодействия по сравнению с данным выше значением $q_{1,2}=q_1c_2$ в тем большей степени, чем больше больцмановский множитель $e^{-\frac{w_{1,2}q_{1,2}}{kT}}$. Замечая, что отношение $\frac{q_{1,2}}{q_{1,1}}$ должно равняться отношению $\frac{q_2c_2e^{-\frac{w_{1,2}q_{1,2}}{kT}}}{q_1c_1e^{-\frac{w_{1,1}q_{1,1}}{kT}}}$, где $w_{1,1}=0$, и что $q_{1,1}+q_{1,2}=q_1$, получаем

$$q_{1,2}=\frac{q_1}{1+\frac{q_1c_1}{q_2c_2}e^{-\frac{w_{1,2}q_{1,2}}{kT}}} \tag{22}$$

и аналогичным образом

$$q_{2,1}=\frac{q_2}{1+\frac{q_2c_2}{q_1c_1}e^{\frac{\omega_{1,2}q_{2,1}}{kT}}}. \tag{22a}$$

При больших отрицательных значениях $\frac{w_{1,2}q}{kT}$, где $q=q_1$ или q_2, выражения (22) и (22а) переходят в q_1 и q_2, что соответствует практически полному окружению молекул первого сорта молекулами второго и обратно (при сравнимости чисел c_1 и c_2). Наоборот, при больших положительных значениях $\frac{w_{1,2}q}{kT}$ величины $q_{1,2}$ и $q_{2,1}$ практически исчезают; это значит, что обе жидкости либо вовсе не смешиваются, либо же смешиваются лишь кажущимся образом, оставаясь обособленными в небольших объемах.

Такое «эмульсоидальное» строение на самом деле наблюдается в случае целого ряда жидких бинарных смесей и сплавов при не слишком высоких температурах, превышающих, однако, так называемую «критическую температуру смешения», выше которой макроскопическое расслоение смеси на две составные части с различными концентрациями исчезает. Экспериментальные доказательства «эмульсоидального» строения получены для ряда жидких металлических сплавов В. И. Даниловым[23] с помощью рентгенографического метода. При этом на рентгенограмме сплавов, представляющихся с макроскопической точки зрения совершенно однородными, наблюдается суперпозиция двух максимумов, соответствующих каждой из компонент сплава в отдельности. Аналогичные результаты были получены еще в 1935 г. Кришнаном[24] путем исследования рассеяния

[23] В. И. Данилов. Рассеяние рентгеновых лучей жидкостями. Л.—М., 1935.
[24] S. K. Krishnan, Proc. Indian Acad. Sci., 1, 21, 1934; 732, 1935; 915, 1935; 2, 221, 1935; 3, 126, 1936.

поляризованного света рядом прозрачных жидких смесей (в частности, смесью воды с фенолом, гексана с нитробензолом, сероуглерода с метиловым спиртом) значительно выше критической температуры их смешения. Вблизи критической температуры линейные размеры однородных областей особенно велики — порядка длины волны видимого света.

Грубо говоря, температура смешения двух жидкостей может быть определена как такая температура, при которой поверхностное натяжение обращается в нуль. Более правильно при этом говорить не о поверхностном натяжении $\sigma_{1,2}$ между обеими **ч и с т ы м и** жидкостями *1* и *2* (так как они частично растворяются друг в друге при более низких температурах), а о поверхностном натяжении $\sigma'_{1,2}$ между насыщенным раствором второй жидкости в первой (1_2) и первой жидкости во второй (2_1).

При $w_{1,2} > 0$ взаимная растворимость жидкостей увеличивается с повышением температуры. Та температура, при которой их относительные концентрации в обеих фазах становятся одинаковыми, обычно и определяется как критическая. Это определение критической температуры представляется эквивалентным предыдущему, поскольку поверхностное натяжение между двумя тождественными фазами обращается в нуль.

В действительности, однако, поверхностное натяжение $\sigma'_{1,2}$ может обратиться в нуль еще до того, как обе фазы 1_2 и 2_1 станут тождественными в отношении своего состава, т. е. при некоторой температуре T_0, лежащей ниже критической температуры T_c, определяемой условием одинаковости состава 1_2 и 2_1.[25] В самом деле, для того чтобы выражение

$$\sigma'_{1,2} = w'_{1,2} - Ts'_{1,2}$$

обратилось в нуль, вовсе нет необходимости, чтобы каждый член правой части, т. е. $w'_{1,2}$ и $s'_{1,2}$, порознь обращался в нуль (что соответствовало бы температуре T_c). Учитывая то обстоятельство, что $w'_{1,2}$ и $s'_{1,2}$ сами зависят от температуры, поскольку от нее зависят составы обоих соприкасающихся насыщенных растворов, мы можем определить критическую температуру, при которой и выше которой происходит макроскопическое смешение обеих жидкостей 1_2 и 2_1, уравнением

$$T_0 = \frac{w'_{1,2}(T_0)}{s'_{1,2}(T_0)}.$$

Если при этой температуре концентрации *2* в *1* и *1* в *2* являются еще незначительными (что априори вполне возможно и, вероятно, имеет место в ряде случаев), то мы вправе говорить просто о макроскопическом смешении «чистых» жидкостей *1* и *2* при сохранении их обособленности в микроскопических масштабах. Эта обособленность может фактически исчезнуть лишь при более высокой температуре T_c, соответствующей условию тождественности составов 1_2 и 2_1.

---

[25] Ср.: J. F r e n k e l, Acta Physicochimica URSS, 8, 261, 1937.

Может оказаться, конечно, что критическая температура T_0, вычисленная по формуле $T_0 = \frac{w_{1,2}}{s_{1,2}}$ для обеих компонент в чистом виде, будет значительно выше температуры T_c, при которой достигается их взаимное насыщение. В этом случае образование эмульсоидальной смеси обеих жидкостей (или их насыщенных растворов) не будет иметь места.

Вопрос о строении эмульсоидальных жидких смесей не исследовался до сих пор должным образом ни экспериментально, ни теоретически. В частности, совершенно не выяснен вопрос о линейных размерах капелек эмульсии, т. е. обособленных областей. Согласно вышеупомянутым опытам Кришнана, при температурах, превышающих на несколько десятков градусов критическую температуру смешения, размеры этих областей имеют порядок длины волны видимого света и постепенно уменьшаются при дальнейшем повышении температуры.

Сама возможность существования таких областей объясняется, с нашей точки зрения, тем обстоятельством, что при уменьшении объема, а следовательно, и поверхности какой-либо массы жидкости (*1*), погружаемой в другую (*2*), поверхностное натяжение $\sigma_{1,2}$ должно постепенно увеличиваться — от нормального изотермического значения $w_{1,2} - Ts_{1,2}$ до адиабатического значения $w_{1,2}$, которое соответствует изолированным молекулам первой жидкости при растворении ее во второй. Это увеличение поверхностного натяжения связано с тем обстоятельством, что капиллярные волны, описывающие, согласно теории § 1, поверхностное тепловое движение и обусловливающие энтропийный член в выражении для $\sigma_{1,2}$, утрачивают свое значение при достаточно малой величине поверхности еще задолго до того, как последняя достигает молекулярных размеров.[26] Таким образом, в то время как более или менее плоские границы между большими участками обеих жидкостей становятся неустойчивыми ввиду обращения поверхностного натяжения их в нуль, границы между мелкими каплями, на которые диспергируется одна из жидкостей, и второй жидкостью сохраняют положительное поверхностное натяжение и потому остаются более или менее устойчивыми.

В заключение этого параграфа рассмотрим вкратце вопрос о взаимной растворимости двух жидкостей.

Предположим сначала, что жидкость *1* совершенно не растворяется в жидкости *2*, но способна растворять последнюю в незначительных количествах. Таким образом, при соприкосновении их друг с другом первая жидкость превращается в слабый раствор 1_2, который мы для краткости

---

[26] Капиллярные волны могут описывать тепловое движение поверхности капли жидкости лишь до тех пор, пока длина их остается весьма малой по сравнению с линейными размерами капли (так как колебательное движение не ограничивается самой поверхностью, но проникает в глубь жидкости на расстояние порядка длины волны).

будем обозначать символом I. Концентрация второй жидкости в этом растворе может быть определена приближенным образом по формуле

$$n_{1,2} = n_{II,2} e^{-\frac{U_2}{kT}}, \tag{23}$$

которой определяется концентрация насыщенного пара той же жидкости [ср. § 1, гл. I], если под U_2 подразумевать не скрытую теплоту испарения, а скрытую теплоту растворения

$$U_2 = w_{1,2} q_2,$$

согласно (19а); $n_{II,2}$ обозначает число молекул в единице объема второй жидкости.

При учете растворимости первой жидкости во второй концентрация ее в растворе II ($\equiv 2_1$) может быть определена с помощью аналогичной формулы

$$n_{II,1} = n_{I,1} e^{-\frac{U_1}{kT}}, \tag{23a}$$

где

$$U_1 = w_{1,2} q_1.$$

Формулы (23) и (23а) остаются справедливыми и в случае более концентрированных растворов, если энергии растворения U_1 и U_2 определить с учетом наличия в I и II молекул обоих сортов. При этом энергия U_1 может быть представлена как разность энергии перехода одной молекулы первого сорта из чистой жидкости в раствор I с относительными концентрациями $c_{I,1}$ и $c_{I,2}$ и энергии испарения ее из раствора II с относительными концентрациями $c_{II,1}$ и $c_{II,2}$.

Мы получаем, таким образом,

$$U_1 = w_{1,2} (q_1 + q_2) (c_{II,2}^2 - c_{I,2}^2) \tag{24}$$

и, аналогично,

$$U_2 = w_{1,2} (q_1 + q_2) (c_{I,1}^2 - c_{II,1}^2). \tag{24a}$$

Подставляя эти выражения в уравнения (23) и (23а) и полагая в последних

$$n_{I,1} = n_I c_{I,1}; \quad n_{I,2} = n_I c_{I,2}; \quad n_{II,1} = n_{II} c_{II,1}; \quad n_{II,2} = n_{II} c_{II,2},$$

где n_I и n_{II} — общее число молекул в единице объема обеих жидкостей (которое можно считать известным и приблизительно постоянным), получаем два уравнения для относительных концентраций c, которые совместно с уравнениями

$$c_{I,1} + c_{I,2} = 1, \quad c_{II,1} + c_{II,2} = 1$$

позволяют определить их как функции температуры T.

При этом каждой температуре соответствуют две пары значений относительной концентрации: $c_{I,1}$, $c_{I,2}$ и $c_{II,1}$, $c_{II,2}$ для растворов 1_2 и 2_1, находящихся в равновесии друг с другом. При повышении температуры T отношения $c_{I,2}/c_{I,1}$ и $c_{II,1}/c_{II,2}$ постепенно возрастают, пока наконец при некоторой температуре T_c не становятся одинаковыми. Эти соотношения представлены графически на рис. 49 (диаграмма растворимости), где на оси абсцисс отложены концентрации $c_{I,2}$ (вправо) и $c_{II,1}$ (влево). Максимальное значение температуры представляет собой критическую температуру смешения обеих жидкостей в рассмотренном выше смысле. Температура макросмешения T_0, определяемая условием $\sigma_{1,2}=0$, может при этом лежать ниже T_c, как показано на рис. 49.

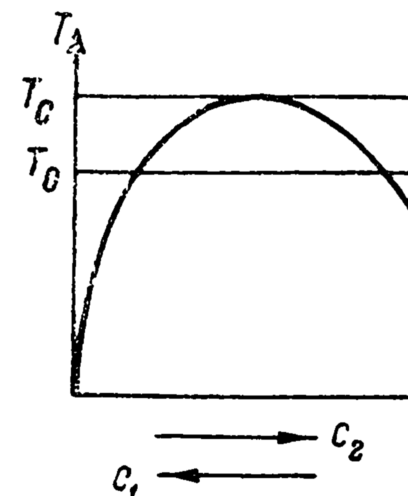


Рис. 49.

§ 6. Ориентация молекул в поверхностном слое жидкостей и электрокапиллярные явления

В предыдущем параграфе молекулы трактовались как маленькие твердые тела шарообразной или иной формы с совершенно однородной поверхностью, т. е. обладающие по всей своей поверхности q одной и той же удельной поверхностной энергией w. Это представление допустимо лишь в случае простых молекул. В случае сложных молекул, в частности молекул различных органических соединений, можно, следуя Лэнгмюру, подразделить поверхность молекулы q на ряд отдельных участков q_1, $q_2, \ldots$, соответствующих различным составным частям молекулы, т. е. различным радикалам, из которых она состоит, приписав этим участкам различные значения удельной поверхностной энергии по отношению к вакууму $w_{1,0}$, $w_{2,0}$ и т. д. или по отношению к какому-либо однородному веществу $w_{1,k}$, $w_{2,k}$ и т. д. Так, например, молекулу органической кислоты $CH_3(CH_2)_nCOOH$ можно разделить на две части: на активный «нос» COOH с поверхностью q_1 и неактивный «хвост» $CH_3(CH_2)_n$ с поверхностью q_2. Обозначим удельную поверхностную энергию первого и второго по отношению к воде (a) соответственно через $w_{1,a}$ и $w_{2,a}$. Энергия растворения одной подобной молекулы при переносе ее из газообразной фазы (т. е. практически из вакуума) в воду равна

$$(w_{1,a}-w_{1,0})\,q_1+(w_{2,a}-w_{2,0})\,q_2.$$

Оба члена этого выражения могут быть определены экспериментально ввиду того, что второй член, относящийся к парафиновому хвосту молекулы, пропорционален числу звеньев в нем.

При этом оказывается, что каждому звену соответствует поверхность $\frac{q_2}{n+1}\approx 25$ Å^2, если удельные энергии $w_{2,0}$ и $w_{2,a}$ отождествить с их макроско-

пическими значениями. Большое положительное значение величины $(w_{2,a} - w_{2,0})\,q_2$ соответствует практической нерастворимости парафина в воде. Оно лишь отчасти компенсируется отрицательным значением величины $(w_{1,a} - w_{1,0})\,q_1$, которая характеризует большое сродство карбоксильного радикала к воде. В результате этой неполной компенсации гидрофобности «хвостов» молекул $CH_3(CH_2)_nCOOH$ гидрофильностью их «носов» обычная (объемная) растворимость их в воде оказывается ничтожно малой; при этом, однако, они обладают по отношению к воде большой поверхностной растворимостью, выражающейся в том, что гидрофильные носы погружаются в воду, в то время как гидрофобные хвосты торчат наружу. При подобном поверхностном растворении рассматриваемых молекул, т. е. адсорбции их на поверхности воды (с погружением в нее лишь небольшой части молекулы), выигрывается энергия $(w_{1,0} - w_{1,a})\,q_1$, которая и представляет собой энергию адсорбции всей молекулы из газообразной фазы; энергия адсорбции ее из раствора равна еще большей величине, а именно $(w_{2,a} - w_{2,0})\,q_2$.

Адсорбция подобных поверхностно-активных молекул сопровождается, как уже было указано в § 3, значительным понижением поверхностного натяжения воды — от 70 дин/см для чистой воды и до 20—15 дин/см для концентрированных монослоев. Исследования Лэнгмюра показали, что в этих слоях молекулы полностью ориентированы подобно деревьям, корнями которых служат активные (гидрофильные) группы, а стволами — неактивные (гидрофобные) группы, и прижаты друг к другу до пределов, допускаемых их поперечными размерами (около 4 Å^2). Поверхностная энергия воды, покрытой таким ориентированным слоем, равна сумме величины $w_{2,0}$, относящейся к наружной поверхности парафина, и величины $w_{1,a}qn_1$, относящейся к адсорбированным, точнее, погруженным в воду группам (n_1 обозначает число молекул, адсорбированных на единице поверхности воды, $qn_1 \approx 1$). Вычисление результирующего поверхностного натяжения осложняется, как уже упоминалось выше, изменением в характере капиллярных волн, составляющих тепловое движение поверхности в присутствии адсорбированной молекулярной пленки.

Поверхностный слой любой жидкости можно рассматривать как мономолекулярную пленку, адсорбированную на поверхности этой же жидкости. С этой точки зрения естественно возникает вопрос о том, не может ли иметь место частичная ориентация молекул однородной жидкости на ее собственной свободной поверхности.

В случае сложных молекул такая «самоориентация» вполне естественна. Предположим, например, что молекула состоит из двух частей с парциальными поверхностями q_1 и q_2 и что удельная поверхностная энергия различных участков при контакте их друг с другом равна $w_{1,2}$ $(w_{1,1}=w_{2,2}=0)$. Если эта энергия положительна, то молекулы стремятся расположиться внутри жидкости таким образом, чтобы соприкасаться друг с другом преимущественно одноименными участками. При $w_{1,2} < 0$, наоборот, каждый

участок одной молекулы соприкасается преимущественно с разноименными участками окружающих ее молекул.

Обозначим доли поверхности q_1, находящейся в контакте соответственно с одноименными и разноименными участками соседних молекул, через $q_{1,1}$ и $q_{1,2}$. При $w_{1,2}=0$ эти доли должны относиться друг к другу как полные поверхности соответствующих участков, т. е.

$$\frac{q_{1,2}}{q_{1,1}}=\frac{q_2}{q_1}.$$

При $w_{1,2}\neq 0$ в правую часть необходимо ввести больцмановский множитель $e^{-\frac{w_{1,2}q_{1,2}}{kT}}$. Мы получаем, таким образом,

$$\frac{q_{1,2}}{q_{1,1}}=\frac{q_2}{q_1}e^{-\frac{w_{1,2}q_{1,2}}{kT}},$$

откуда, в связи с $q_{1,1}+q_{1,2}=q_1$, следует, что

$$q_{1,1}=\frac{q_1}{1+\frac{q_2}{q_1}e^{-\frac{w_{1,2}q_{1,2}}{kT}}};\qquad q_{1,2}=\frac{q_1}{1+\frac{q_1}{q_2}e^{-\frac{w_{1,2}q_{1,2}}{kT}}}.$$

Аналогичным образом получаем для долей поверхности второго участка, находящихся в соприкосновении со сходными или различными участками соседних молекул, выражения

$$q_{2,2}=\frac{q_2}{1+\frac{q_1}{q_2}e^{-\frac{w_{1,2}q_{2,1}}{kT}}};\qquad q_{2,1}=\frac{q_2}{1+\frac{q_2}{q_1}e^{-\frac{w_{1,2}q_{2,1}}{kT}}}.$$

Эти формулы весьма сходны с формулами (22) и (22а) предыдущего параграфа для бинарных смесей простых молекул, где вместо парциальных поверхностей q_1 и q_2 фигурируют произведения их на концентрации n_1 и n_2.

С помощью последних формул нетрудно вычислить объемную энергию жидкости как функцию ее температуры. Вычитая ее из поверхностной энергии изолированных молекул $n(w_{1,0}q_1+w_{2,0}q_2)$, получим скрытую теплоту испарения.

Не останавливаясь на этом вопросе, вернемся к вопросу о «самоориентации» молекул на свободной поверхности жидкости.

Обозначим поверхность молекулы, выступающую наружу, т. е. как бы соприкасающуюся с пустотой, через q_0. Она должна составлять некоторую долю общей поверхности q. Обозначим далее через $q_{0,1}$ и $q_{0,2}$ доли поверхности q_0, приходящиеся на участки первого и второго сорта. Если бы можно было игнорировать взаимодействие погруженной части поверхност-

ных молекул с окружающими молекулами жидкости, то соотношение между $q_{0,1}$ и $q_{0,2}$ можно было бы определить непосредственно по формуле Больцмана

$$\frac{q_{0,2}}{q_{0,1}}=\frac{q_2 e^{-\frac{w_{2,0}q_{2,0}}{kT}}}{q_1 e^{-\frac{w_{1,0}q_{1,0}}{kT}}},$$

которая дает

$$q_{0,1}=q_0\frac{q_1 e^{-\frac{w_{1,0}q_{1,0}}{kT}}}{q_1 e^{-\frac{w_{1,0}q_{1,0}}{kT}}+q_2 e^{-\frac{w_{2,0}q_{2,0}}{kT}}};$$

$$q_{0,2}=q_0\frac{q_2 e^{-\frac{w_{2,0}q_{2,0}}{kT}}}{q_1 e^{-\frac{w_{1,0}q_{1,0}}{kT}}+q_2 e^{-\frac{w_{2,0}q_{2,0}}{kT}}}.$$

Степень ориентации молекул поверхностного слоя может быть определена отношением

$$\xi=\frac{q_{0,1}}{q_0}=\frac{1}{1+\frac{q_2}{q_1}e^{\frac{w_{1,0}q_{1,0}-w_{2,0}q_{2,0}}{kT}}},$$

которое стремится к единице, если $w_{1,0}<w_{2,0}$, при понижении температуры.

В действительности положение усложняется тем, что при изменении отношения $\frac{q_{0,1}}{q_0}$ изменяется также энергия взаимодействия погруженной половины поверхности молекул с лежащими ниже молекулами и друг с другом.

Мы не будем останавливаться на этом вопросе более подробно, так как до настоящего времени он еще очень мало исследовался экспериментально.

В случае маленьких молекул, например воды, изложенный метод мало пригоден для определения степени самоориентации.

В этом случае удобнее и целесообразнее трактовать молекулу как точечный силовой центр или как шарик конечного радиуса, способный ориентироваться на поверхности любой жидкости, в том числе своей собственной, благодаря наличию электрического момента — дипольного, квадрупольного или более высокого порядка. Если принимать во внимание только дипольный момент молекулы, а жидкость трактовать как однородный континуум с данной диэлектрической постоянной, то поверхностные молекулы могут иметь две одинаково выгодные ориентации, при кото-

рых их дипольный момент направлен перпендикулярно к поверхности либо внутрь, либо наружу. Если же учитывать также их квадрупольный момент, то одна из двух ориентаций должна, вообще говоря, оказаться более выгодной, нежели другая. В результате преобладания ее поверхность жидкости оказывается покрытой как бы двойным электрическим слоем. Присутствие подобного двойного слоя должно обусловливать некоторый скачок потенциала при переходе изнутри жидкости наружу. Этими скачками, вероятно, объясняется неодинаковое сродство различных полярных жидкостей к положительным и отрицательным ионам, проявляющееся, между прочим, в неодинаковой способности противоположных ионов способствовать конденсации пересыщенного пара.

При наличии адсорбированных молекул постороннего вещества с активными дипольными группами ориентация этих молекул обусловливает образование двойных электрических слоев со значительно бо́льшим скачком потенциала, чем у чистых жидкостей.

Обозначая эффективную длину диполей через d ($\sim 10^{-8}$ см), заряды их концов через e и число их на единицу поверхности через n', получаем для рассматриваемого скачка потенциала выражение

$$\varphi = 4\pi e n' d = 4\pi p n',$$

где p — средний момент диполя. При $p = 10^{-18}$ и $n' = 10^{15}$ эта формула дает $\varphi = 10^{-2}$ ед. CGSE=3V. Значения φ, наблюдаемые на опыте, бывают обычно примерно на один порядок меньше, что объясняется взаимным деполяризующим действием адсорбированных молекул.

В результате частичной диссоциации активных групп (например, отделения от них иона H^+ или иона OH^-) наряду с только что рассмотренными электрическими двойными слоями молекулярных размеров («гельмгольцевы слои») на поверхности могут возникать д и ф ф у з н ы е слои, одна обкладка которых связана с самой поверхностью, а другая распределена в слое жидкости тем большей толщины, чем меньше концентрация ионов (т. е. чем меньше степень диссоциации).

Такие двойные слои несколько отличны от рассмотренных в гл. I в связи с распределением положительных и отрицательных дырок вблизи поверхности ионного кристалла, поскольку в данном случае мы имеем дело с ионами только одного знака. Поэтому плотность электрического заряда

$$\rho = en,$$

где n обозначает число ионов с зарядом e в единице объема на заданном расстоянии x от поверхности. Полагая

$$n = n_0 e^{-\frac{e\varphi}{kT}},$$

мы получаем следующее уравнение для потенциала:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi e n_0}{\varepsilon} e^{-\frac{e\varphi}{kT}}, \text{ или } \frac{d^2\psi}{d\xi^2} = -e^{-\psi}, \qquad (25)$$

Здесь $\psi=\frac{e\varphi}{kT}$, $\xi=\varkappa x$, где $\varkappa=\left(\frac{4\pi e^2 n_0}{\varepsilon kT}\right)^{1/2}$, ε — диэлектрическая постоянная жидкости и n_0 — концентрация ионов в области нулевого значения потенциала. Эта область может быть отождествлена с поверхностью жидкости $x=0$.

Из (25) следует, что потенциал на бесконечности ($x=\infty$), где n должно исчезать, становится бесконечным, в то время как в случае диффузного электрического двойного слоя, образованного ионами двух противоположных типов, он повсюду остается конечным.

Интегрируя (25) и замечая, что $\frac{d\psi}{d\xi}\to 0$ при $\xi\to\infty$, мы получаем

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)^2=e^{-\psi} \tag{25a}$$

и, следовательно, поскольку $\psi=0$ при $\xi=0$,

$$e^{\frac{\psi}{2}}=\frac{1}{\sqrt{2}}\xi+1,$$

т. е.

$$\psi=2\ln\left(1+\frac{\xi}{\sqrt{2}}\right). \tag{25b}$$

Из (25a) следует, что максимальное значение напряженности электрического поля (при $x=0$) равно

$$E_0=\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_0=\frac{\varkappa kT}{e}\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)_0=\frac{\sqrt{2}\varkappa kT}{e},$$

т. е. $E_0=\left(\frac{8\pi n_0 kT}{\varepsilon}\right)^{1/2}$.

E_0 должно быть приравнено $4\pi\eta$, где η — плотность поверхностного заряда. В случае бинарного симметричного раствора электролита на достаточно больших расстояниях от поверхности металлического электрода или от поверхности раздела с другой жидкостью числа ионов противоположного знака равны между собой ($\bar{n}$ на единицу объема), однако вблизи этой поверхности их концентрации будут в общем случае различными вследствие преимущественной адсорбции ионов определенного знака или в случае металлического электрода из-за частичного растворения последнего (в форме положительных ионов) в электролите. Поверхностный заряд, возникающий таким образом и образованный ионами или электронами, адсорбированными на граничной поверхности, компенсируется зарядом избыточных ионов, находящихся в прилегающем слое раствора. Концентрации ионов в растворе определяются выражениями

$$n_+=\bar{n}e^{-\frac{e\varphi}{kT}},\quad n_-=\bar{n}e^{\frac{e\varphi}{kT}}$$

в связи с уравнением Пуассона для потенциала

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi e}{\varepsilon}(n_+ - n_-).$$

Полагая, как и ранее, $\frac{e\varphi}{kT} = \psi$, $\varkappa x = \xi$ и $\varkappa^2 = \frac{4\pi e^2 \bar{n}}{\varepsilon kT}$, где $\bar{n}$ входит вместо n_0, мы получим

$$\frac{d^2\psi}{d\xi^2} = e^{\psi} - e^{-\psi}. \tag{26}$$

Если граничные условия выбраны таким образом, что $\psi \to 0$ и $\frac{d\psi}{d\xi} \to 0$ при $\xi \to \infty$ (где раствор нейтрален), то первый интеграл уравнения (26) получается в виде

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)^2 = e^{\psi} + e^{-\psi} - 2 = \left(e^{\frac{1}{2}\psi} - e^{-\frac{1}{2}\psi}\right)^2,$$

т. е.

$$\frac{d\psi}{d\xi} = \pm\sqrt{2}\left(e^{\frac{1}{2}\psi} - e^{-\frac{1}{2}\psi}\right). \tag{26a}$$

Если ψ предполагается положительным (и равным ψ_0) при $\xi = 0$, то в последнем выражении следует выбрать знак минус; при этом получим

$$\ln \operatorname{th}\frac{\psi}{4} = -\sqrt{2}(\xi - \xi_0),$$

т. е.

$$\frac{e^{\frac{1}{4}\psi} - e^{-\frac{1}{4}\psi}}{e^{\frac{1}{4}\psi} + e^{-\frac{1}{4}\psi}} = e^{-\sqrt{2}(\xi-\xi_0)}, \tag{26b}$$

где постоянная ξ_0 определяется из условия $\psi = \psi_0$ при $\xi = 0$. Если известна поверхностная плотность заряда, адсорбированного на граничной поверхности, то из уравнения (26a) мы получаем

$$4\pi\eta = E_0 = -\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} = \frac{\varkappa kT}{e}\left(\frac{d\psi}{d\xi}\right)_0,$$

т. е.

$$\sqrt{2}\left(e^{\frac{1}{2}\psi_0} - e^{-\frac{1}{2}\psi_0}\right) = \frac{4\pi\eta e}{kT}.$$

Это равенство может быть использовано для определения ψ_0.

В предельном случае $\psi \ll 1$, рассматривающемся в приближенной форме теории Штерна или Дебая—Хюккеля, уравнение (26b) сводится к простой экспоненциальной формуле

$$\psi = \psi_0 e^{-\sqrt{2}\xi},$$

где $\psi_0 = e^{\sqrt{2}\xi_0}$.

Этот результат получается непосредственно, если в уравнении (26) правую часть заменить на 2ψ. Полагая $\varkappa\sqrt{2} = \frac{1}{\delta}$, мы получаем в этом случае

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\frac{x}{\delta}} \tag{27}$$

и

$$E_0 = \frac{\varphi_0}{\delta}. \tag{27a}$$

Поверхностный заряд определяется формулой

$$\eta = e(n'_+ - n'_-),$$

где n'_+ и n'_- — обозначают число положительных и отрицательных ионов, адсорбированных на единице площади граничной поверхности. Если эти поверхностные концентрации ионов малы, они должны быть связаны с объемными концентрациями ионов в растворе непосредственно у поверхности (n_0 за пределами действия адсорбционных сил) $n^0_\pm$ соотношениями

$$n^0_+ = \frac{n'_+}{\delta'_+} e^{-\frac{U_+}{kT}}, \quad n^0_- = \frac{n'_-}{\delta'_-} e^{-\frac{U_-}{kT}}, \tag{28}$$

где $\delta'_\pm$ — эффективная толщина соответствующего адсорбционного слоя, а $U_\pm$ — энергия адсорбции ионов. Величины $\delta'_\pm$ имеют порядок 10^{-8} см и могут быть выражены через коэффициенты квазиупругой силы, удерживающей адсорбированные ионы вблизи положений равновесия, формулой

$$\delta'_\pm = \sqrt{\frac{2\pi kT}{f'_\pm}}, \tag{28a}$$

(ср. гл. I, § 1).

Подставляя в (28) значения (27) при $x = 0$, т. е. с $\varphi = \varphi_0$, получаем

$$n'_+ = n_0\delta' + e^{\frac{U_+ - e\varphi_0}{kT}}, \quad n'_- = n_0\delta'_- e^{\frac{U_- + e\varphi_0}{kT}}. \tag{29}$$

Условие компенсации поверхностного заряда η объемным зарядом, распределенным в бесконечном столбе раствора, опирающемся на единицу

граничной поверхности, $\int\limits_0^\infty \rho dx$, приводит при использовании приближенного выражения (27) для φ, а также формулы $\rho = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\frac{d^2\varphi}{dx^2}$ к соотношению

$$e(n'_+ - n'_-) = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta}\varphi_0. \tag{30}$$

Это равенство можно рассматривать как выражение того обстоятельства, что емкость диффузного двойного слоя на единицу площади C равна $\frac{\varepsilon}{4\pi\delta}$, т. е. совпадает с удельной емкостью плоского конденсатора толщины δ, заполненного средой с диэлектрической постоянной ε.

Равенство (30) совместно с уравнением (29) и определяет потенциал φ_0. Ввиду предполагаемой малости $e\varphi_0$ в сравнении с kT можно при этом заменить $e^{\pm\frac{e\varphi_0}{kT}}$ через $1 \pm \frac{e\varphi_0}{kT}$, что дает при $\delta'_+ \approx \delta'_- = \delta'$

$$en_0\delta'\left[e^{\frac{U_+}{kT}} - e^{\frac{U_-}{kT}} - \left(e^{\frac{U_+}{kT}} + e^{\frac{U_-}{kT}}\right)\frac{e\varphi_0}{kT}\right] = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta}\varphi_0 = \frac{\varepsilon kT}{4\pi\delta e}\cdot\frac{e\varphi_0}{kT},$$

т. е. в связи с (19а)

$$\frac{e\varphi_0}{kT} = \frac{e^{\frac{U_+}{kT}} - e^{\frac{U_-}{kT}}}{\frac{2\delta}{\delta'} + e^{\frac{U_+}{kT}} + e^{\frac{U_-}{kT}}},$$

или, окончательно,

$$\frac{e\varphi_0}{kT} = \frac{\operatorname{sh}\frac{U_+ - U_-}{kT}}{\frac{\delta}{\delta'}e^{\frac{(U_+-U_-)}{kT}} + \operatorname{ch}\frac{U_+ - U_-}{kT}}. \tag{30а}$$

При больших значениях энергий адсорбции U_+ и U_- это выражение сводится к $\operatorname{th}\frac{U_+ - U_-}{kT}$.

Изложенная теория может быть легко уточнена на случай, если $e\varphi_0$ не мало в сравнении с kT, и обобщена таким образом, чтобы учесть взаимодействие адсорбированных ионов друг с другом, а также с адсорбированным слоем дипольного характера, если таковой имеется.

Мы не будем, однако, останавливаться на этих деталях и рассмотрим теперь вкратце вопрос о том, каким образом диффузный слой влияет на поверхностное натяжение границы металл—жидкость. Это влияние обнаруживается в том, что поверхностное натяжение между жидким электродом (ртуть) и раствором электролита зависит от внешней разности потенциалов, установленной между ними (электрокапиллярная кривая).

На первый взгляд может показаться, что присутствие диффузного слоя должно увеличивать поверхностную энергию, а вместе с ней и поверхностное натяжение, на величину, равную электрической энергии

$$W=\int_0^\infty \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}dx,$$

приходящейся на единицу поверхностного слоя. Так как $E=-\frac{d\varphi}{dx}$, используя формулу (27), можно записать W в следующем виде:

$$W=\frac{\varepsilon}{8\pi\delta^2}\int_0^\infty \varphi^2 dx=\frac{1}{4}C\varphi_0^2,$$

где $C=\frac{\varepsilon}{4\pi\delta}$. В действительности, однако, дело обстоит как раз наоборот, т. е. поверхностное натяжение у м е н ь ш а е т с я под влиянием двойного электрического слоя и притом на величину, вдвое бóльшую предыдущей.

Это обстоятельство объясняется следующим образом. Образование электрического слоя на поверхности металл—электролит представляет собой процесс, протекающий спонтанным образом вследствие различия адсорбционных сил, действующих на положительные и отрицательные ионы. В этом отношении адсорбционные силы эквивалентны внешней электродвижущей силе φ_0, приложенной к обкладкам конденсатора с емкостью C (на единицу площади). Работа, совершаемая этой силой при переходе заряда Q, равна $\varphi_0 Q=C\varphi_0^2$. С другой стороны, при зарядке конденсатора совершается работа $\int_0^{Q_0}\varphi dQ=\int_0^{\varphi_0}C\varphi d\varphi=\frac{1}{2}C\varphi_0^2$ п р о т и в возникающих при этом электрических сил; именно ей и равна электрическая энергия конденсатора. Таким образом, полное изменение свободной энергии единицы поверхности складывается алгебраически из уменьшения на $C\varphi_0^2$ (работа э. д. с. адсорбционного происхождения) и из увеличения на $\frac{1}{2}C\varphi_0^2$ (работа, совершаемая против электрических сил). Отсюда следует, что изменение поверхностного натяжения сводится к у м е н ь ш е н и ю его на $\frac{1}{2}C\varphi_0^2$, т. е.[27]

$$\sigma_0-\sigma=\frac{1}{2}C\varphi_0^2. \tag{31}$$

---

[27] Аналогичным образом обстоит дело при поляризации молекулы, не имеющей постоянного электрического момента во внешнем электрическом поле E. Если последнее индуцирует момент $p=\alpha E$, то потенциальная энергия молекулы по отношению к источникам поля уменьшается на pE, а собственная энергия возрастает на $^1/_2 pE$.

Более наглядное объяснение уменьшения поверхностного натяжения под влиянием электрического двойного слоя заключается в том, что силы, обусловленные наличием электрических зарядов, могут быть сведены к давлению в направлении, перпендикулярном к силовым линиям, и натяжению в направлении, параллельном этим линиям.

Эти электрические напряжения равны (на единицу площади) объемной плотности электрической энергии $\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}$. Обусловленное ими изменение поверхностного натяжения выражается формулой

$$\Delta\sigma = \int_0^\infty (T_{xx} - T_{yy})\,dx,$$

или, так как

$$T_{xx} = -T_{yy} = -\frac{\varepsilon E^2}{8\pi},$$

$$\Delta\sigma = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\int_0^\infty E^2 dx.$$

Полагая здесь $E = -\frac{\partial\varphi}{\partial x} = \frac{\varphi}{\delta}$, получаем, исходя из (27),

$$-\Delta\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta^2}\int_0^\infty \varphi^2 dx = \frac{\varepsilon\varphi_0^2}{8\pi\delta} = \frac{1}{2}C\varphi_0^2,$$

в согласии с предыдущим. Заметим, что при учете одного лишь поперечного распора T_{yy} мы получили бы для $-\Delta\sigma$ вдвое меньшее значение. Следует отметить также, что влияние этого распора на поверхностное натяжение совпадает с эффектом дополнительного осмотического давления ионов, обусловленного их избыточной концентрацией вблизи границы электролита с металлом, в поперечном направлении.

Действительно,

$$\Delta n = (n_+ + n_- - 2\bar{n}) = \bar{n}\left(e^{-\frac{e\varphi}{kT}} + e^{\frac{e\varphi}{kT}} - 2\right),$$

или, если $\frac{e\varphi}{kT} \ll 1$,

$$\Delta n = \left(\frac{e\varphi}{kT}\right)^2 \bar{n} = \bar{n}\left(\frac{e\varphi_0}{kT}\right) e^{-\frac{2x}{\delta}},$$

что соответствует дополнительному осмотическому давлению на глубине x

$$\Delta nkT = \frac{\bar{n}e^2\varphi_0^2}{kT} e^{-\frac{2x}{\delta}}$$

и, следовательно, поверхностному давлению

$$p' = \frac{\bar{n}e^2\varphi_0^2\delta}{2kT} = \frac{\varepsilon\varphi_0^2}{16\pi\delta} = \frac{1}{4}C\varphi_0^2.$$

Так как осмотическое давление является изотропным, влияние его в поперечном направлении компенсируется влиянием в продольном направлении, так что в результате избыточное значение его вблизи поверхности раздела не оказывает никакого влияния на поверхностное натяжение последней.

То обстоятельство, что величина $f = \frac{1}{2}C\varphi_0^2$, представляющая собой **свободную энергию**, обусловленную электрическим зарядом поверхности $Q = C\varphi_0$, вдвое больше электрической энергии $w = \int\limits_0^\infty \frac{\varepsilon E^2}{8\pi}dx$, находится в полном соответствии с термодинамическим соотношением $w = f - T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{Q=\mathrm{const}}$ между полной энергией и свободной энергией, если принять во внимание зависимость последней от температуры при постоянном значении электрического заряда Q. Замечая, что $\delta \sim \sqrt{T}$ (согласно 25а) и что $C = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \sim \frac{1}{\sqrt{T}}$, мы видим, что при $Q = \mathrm{const}$ зависимость f от температуры сводится к ее пропорциональности квадратному корню из последней $\left(f = \frac{1}{2}C\varphi_0^2 = \frac{Q^2}{2C} \sim \sqrt{T}\right)$. Мы получаем, таким образом, полагая $f = A\sqrt{T}$,

$$w = A\sqrt{T} - \frac{T}{2}\frac{A}{\sqrt{T}} = \frac{1}{2}A\sqrt{T} = \frac{1}{2}f.$$

Если к цепи, образованной металлом и электролитом, приложена внешняя разность потенциалов V, то в выражении (31) следует заменить φ_0 суммой $\varphi_0 + V$, так что изменение поверхностного натяжения оказывается равным

$$\sigma_0 - \sigma = \frac{1}{2}C(\varphi_0 + V)^2. \qquad (31a)$$

Отсюда видно, что если V имеет знак, противоположный φ_0, то при увеличении V от нуля поверхностное натяжение сначала возрастает по параболическому закону, достигая максимального значения $\sigma = \sigma_0$ при $V = \varphi_0$, т. е. при исчезновении двойного слоя, и затем снова убывает благодаря образованию двойного слоя с зарядом противоположного знака. Этот характер электрокапиллярной кривой находится в полном согласии с экспериментальными данными. Он, между прочим, иллюстрирует тот факт, что механизм возникновения диффузного двойного слоя не имеет никакого значения для величины создаваемого им поверхностного натяжения.

В 1917 г. мною была развита теория поверхностного натяжения и поверхностного (контактного) скачка потенциала чистых металлов, основывавшаяся на представлении о том, что поверхность всякого металла (а также и всякого иного тела) покрыта двойным электрическим слоем атомной толщины, наружная обкладка которого образована электронами (ввиду их периферического положения в атомах по отношению к положительным ядрам), а внутренняя — некомпенсированным зарядом положительных ядер поверхностного слоя атомов.[28]

Заряд этого естественного «поверхностного конденсатора» Q на единицу площади равен по порядку величины $zen' \approx \frac{ze}{r^2}$, где e — заряд электрона, z — валентность атома (т. е. число наружных электронов на один атом), а $n' \approx \frac{1}{r^2}$ — число атомов на единицу поверхности (r — расстояние между соседними атомами). Электрическое поле внутри конденсатора $E \approx 4\pi Q$. Таким образом, при переходе из вакуума в металл через покрывающий его двойной слой потенциал скачкообразно увеличивается на $\varphi_0 = Er = 4\pi Qr$, т. е.

$$\varphi_0 = \frac{ze}{r}. \tag{32}$$

Емкость двойного слоя на единицу площади $C = \frac{1}{4\pi r}$, а его энергия

$$w = \frac{z^2e^2}{8\pi r^3} \approx \frac{z^2e^2n}{8\pi}, \tag{32a}$$

где $n \approx \frac{1}{r^3}$ — число атомов в единице объема металла.

Скачок потенциала, определяемый формулой (32), имеет порядок нескольких вольт, а энергия w — порядок нескольких сот эргов на 1 см^2. Контактная разность потенциалов между двумя металлами при их соприкосновении друг с другом была отождествлена мной с разностью значений «внутренних потенциалов» φ_0 для этих металлов, а поверхностная энергия (32a) — с их поверхностным натяжением (без поправки на зависимость от температуры). Значения, получаемые при этом для w, имеют правильный порядок величины. Эта теория находится в противоречии с изложенной выше теорией электрокапиллярных явлений, так как поверхностное натяжение чистого металла σ_0 отождествляется в ней с электрической энергией поверхностного двойного слоя, между тем как присутствие электрического двойного слоя на поверхности металл—раствор уменьшает поверхностное натяжение на ту же величину. Это противоречие является на самом деле лишь кажущимся. В случае электрокапиллярных явлений речь

[28] См.: J. F r e n k e l, Phil. Mag., **33**, 297, 1917. Эта теория была усовершенствована мной в 1928 г. с учетом развития квантовой механики и статистики; см.: J. F r e n k e l, Z. Phys., **51**, 232, 1928.

идет о разделении свободных зарядов (ионов) под влиянием внешних электродвижущих сил неэлектрического характера (например, адсорбционных), которые лишь уравновешиваются электрическими силами, что связано, как мы видели, с результирующим уменьшением поверхностной энергии на $\frac{1}{2}C\varphi_0^2$. В случае естественного электрического двойного слоя на поверхности металлов пространственное разделение электрических зарядов представляет собой первичное явление, обусловленное движением электронов вокруг положительных ядер (или около них) и связанное с увеличением энергии поверхностных атомов за счет нехватки соседей, которые могли бы компенсировать означенные заряды.[29]

Как показал А. Г. Самойлович,[30] если трактовать электроны в металле как свободные — в том же смысле, как и ионы в растворе электролита, — то теорию поверхностного натяжения металлов можно строить по той же схеме, как и теорию электрокапиллярных явлений. При этом электрическое поле в поверхностном слое металла дает отрицательное поверхностное натяжение — $2w$, которое, однако, с лихвой компенсируется анизотропией давления в электронном газе, связанной с изменением его концентрации в направлении, перпендикулярном к поверхности металла (и определяемой формулой Вайсцекера, которая аналогична соответствующей формуле теории Ван-дер-Ваальса).

---

[29] Эти соображения были положены мной в дальнейшем в основу электрической теории сил сцепления в металлических телах; ср.: J. Frenkel, Z. Phys., 25, 1; 30, 50, 1924.

[30] А. Г. Самойлович, ЖЭТФ, 16, 135, 1946.

Глава седьмая

КИНЕТИКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

§ 1. Термодинамическая и кинетическая теории конденсации пересыщенного пара

Поверхностные явления играют существенную роль в процессах, связанных с фазовыми превращениями, т. е. переходами из одного агрегатного состояния в другое. Сюда относятся прежде всего переходы из газообразного состояния в жидкое (конденсация пара) и обратно (испарение или кипение жидкости); далее, переходы из жидкого состояния в твердое (кристаллизация) и обратно (плавление); наконец, растворение какого-либо вещества, твердого или жидкого, в жидкой среде и выпадение его из раствора — «обособление» в виде кристалликов или жидких капель, сливающихся впоследствии в сплошную массу.

В обычной термодинамической теории фазовых превращений рассматривается не ход этих превращений во времени, но лишь равновесие между исходной и новой фазами в предположении, что последняя достигла полного развития и что поверхность раздела между обеими фазами является плоской. При этом под температурой перехода при заданном давлении подразумевается не та температура, при которой переход фактически начинается, а та, при которой он останавливается, т. е. при которой обе фазы могут оставаться в равновесии друг с другом неограниченно долгое время.

Ясно, что рост новообразующейся фазы, после того как она возникла и достигла достаточного развития, за счет исходной, с конечной скоростью, возможен лишь при некотором отступлении от условий равновесия между ними. Это отступление может быть, впрочем, ничтожно малым. Гораздо более существенны те отступления, при которых оказывается возможным возникновение и начальное развитие новой фазы с достаточной для ее обнаружения скоростью. При этом исходная фаза A оказывается в состоянии, исключаемом из рассмотрения обычной термодинамической трактовкой как термодинамически неравновесное; оно может, однако, фактически сохраняться в течение более или менее продолжительного времени потому, что скорость возникновения новой фазы B достаточно мала.

Подобные состояния называются метастабильными. Примеры их мы встречаем в случае пересыщенного, т. е. переохлажденного или «пересжа-

того» пара; в случае перегретой жидкости (которая не вскипает, несмотря на то что давление насыщенного пара равняется внешнему давлению); далее, в случае переохлажденной жидкости, которая может представлять собой практически совершенно устойчивое твердое аморфное тело; в случае пересыщенного раствора какого-либо вещества в жидкой среде и т. д.

Возникновение новой фазы B в метастабильной фазе A осуществляется в форме зародышей, которые обычно рассматриваются как маленькие капельки жидкости, или пузырьки пара, или кристаллики, т. е., вообще говоря, как комплексы частиц, отличающиеся от обычных макроскопических тел в агрегатном состоянии, соответствующем фазе B, только своими малыми размерами. Эта точка зрения, как мы увидим ниже, не может считаться правильной хотя бы потому, что она не разрешает вопроса о возникновении новой фазы, а только переносит его с элементов больших размеров на элементы очень малых размеров. Однако и этот шаг имеет существенное значение, потому что при малых размерах зародыша отношение его поверхности к объему оказывается весьма большим по сравнению со случаем обычных макроскопических тел. Соответственно в случае подобных зародышей в чрезвычайной степени возрастает роль поверхностной энергии и поверхностного натяжения при оценке общей и свободной энергии образуемой ими системы.

При учете поверхностной свободной энергии зародышей B по отношению к среде A, в которой они взвешены подобно посторонним коллоидным частицам, можно расширить понятие о термодинамическом равновесии двух фаз A и B таким образом, чтобы зародыш B данных размеров и формы находился в равновесии со средой A при метастабильном состоянии последней, т. е. при неустойчивости ее по отношению к уже сформировавшейся фазе B, отделенной от нее плоской поверхностью.

Вопрос этот был впервые рассмотрен Дж. Дж. Томсоном применительно к случаю конденсации пересыщенного пара. Томсон показал, что давление пара, находящегося в равновесии с капелькой жидкости при заданной температуре T, тем больше, чем меньше радиус r этой капельки.

Таким образом, пар, пересыщенный в обычном смысле этого слова, т. е. по отношению к «капле» бесконечно большого радиуса, может оказаться ненасыщенным по отношению к капельке достаточно малого радиуса.

Если последний не слишком мал, то поверхностную свободную энергию капли можно представить в виде произведения ее поверхности $4\pi r^2$ на обычное поверхностное натяжение σ, соответствующее $r=\infty$ (при заданной упругости пара). Полный термодинамический потенциал всей системы пар (A)—жидкая капля (B) оказывается при этом равным

$$\Phi = N_A\varphi_A + N_B\varphi_B + 4\pi r^2\sigma, \tag{1}$$

где N_A и N_B — числа частиц в фазах A и B, φ_A и φ_B — химические потенциалы, отнесенные к одной частице соответствующей фазы (без учета поверхностных эффектов, т. е. при $r \to \infty$) при заданной температуре T

и внешнем давлении p, равном давлению пара (заметим, что давление внутри капли p' должно быть больше p на величину $\frac{2\sigma}{r}\Big)$.

Термодинамическое равновесие рассматриваемой системы определяется условием $\delta\Phi=0$ при $N_A+N_B=\text{const}$, что приводит к уравнению

$$\varphi_B-\varphi_A+4\pi\sigma\frac{dr^2}{dN_B}=0.$$

Обозначая объем, приходящийся на одну молекулу жидкости, через v_B и полагая $N_B=\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{r^3}{v_B}$, получаем

$$\varphi_B-\varphi_A+\frac{2\sigma}{r}v_B=0. \tag{1a}$$

В предельном случае $r\to\infty$ это равенство сводится к обычному условию равновесия $\varphi_B=\varphi_A$. Если при заданной температуре T последнее удовлетворяется при некотором давлении p_∞, то уравнение (1a) окажется выполненным при давлении p, отличном от p_∞ и зависящем от радиуса капли r. Дифференцируя равенство (1a) при $T=\text{const}$ и замечая, что в этом случае $d\varphi_A=v_A dp$ и $d\varphi_B=v_B dp$, получаем

$$(v_A-v_B)\,dp=2\sigma v_B d\left(\frac{1}{r}\right).$$

Если пренебречь молекулярным объемом жидкости v_B по сравнению с молекулярным объемом пара v_A и, трактуя пар как идеальный газ, положить $v_A=\frac{kT}{p}$, то это уравнение принимает вид

$$kTd(\ln p)=2\sigma v_B d\left(\frac{1}{r}\right),$$

т. е.

$$\ln\frac{p}{p_\infty}=\frac{2\sigma v_B}{rkT}. \tag{2}$$

Заметим, что этот результат можно также получить, не вводя поверхностной свободной энергии в выражение для потенциала Φ системы (A, B), но учитывая то обстоятельство, что давление внутри капли $p'=p+\frac{2\sigma}{r}$, и трактуя это давление как внешнее давление для жидкой фазы. В самом деле, полагая $\Phi=N_A\varphi_A(T, p)+N_B\varphi_B(T, p')$, получаем из условия равновесия $\delta\Phi=0$:

$$\varphi_A(p)=\varphi_B\left(p+\frac{2\sigma}{r}\right)=\varphi_B+\frac{\partial\varphi_B}{\partial p}\frac{2\sigma}{r},$$

т. е.

$$\varphi_A(p) = \varphi_B(p) + v_B \frac{2\sigma}{r},$$

что совпадает с (1а).

Увеличение давления пара над жидкой капелькой представляет собой, с точки зрения молекулярно-кинетической теории, непосредственное следствие уменьшения энергии испарения, которое обусловлено увеличением роли поверхностной энергии капли при уменьшении ее размеров.

Если бы поверхностную энергию капли можно было не принимать во внимание, то энергия испарения капли равнялась бы $U_\infty N_B$, где U_∞ — энергия испарения на одну частицу, равная, по Лэнгмюру, $w_B q_B$ (см. гл. VI). Так как, однако, капля жидкости обладает еще до испарения поверхностной энергией $w_B 4\pi r^2$, полная энергия, необходимая для испарения, оказывается уменьшенной на эту величину, т. е. равной

$$N_B U_\infty - w_B 4\pi r^2.$$

Энергия U_N, необходимая для испарения одной молекулы, если начальное число их равно $N_B = N$, получается дифференцированием этого выражения по N; таким образом,

$$U_N = U_\infty - 4\pi w \frac{d}{dN}(r^2)$$

или, так как $\frac{4\pi}{3} r^3 = v_B N$,

$$U_N = U_\infty - \frac{2w}{r} v_B. \tag{3}$$

Согласно закону Больцмана, давление пара над каплей, состоящей из N частиц, должно быть пропорционально $e^{-\frac{U_N}{kT}}$. Мы имеем, следовательно,

$$\frac{p_N}{p_\infty} = e^{-\frac{U_N - U_\infty}{kT}} = e^{\frac{2wv_B}{rkT}}. \tag{3а}$$

Эта формула отличается от формулы Томсона только заменой поверхностного натяжения σ поверхностной энергией w. При очень малых значениях r эта замена является вполне оправданной с точки зрения общей теории, развитой в § 4 предыдущей главы; при больших значениях r она практически не играет роли, так как соответствующие поправки становятся пренебрежимо малыми.

Следует иметь в виду, что r не может быть меньше среднего расстояния между соседними молекулами жидкости. Этому предельно малому значению r соответствует зародышевая капля, состоящая всего лишь из нескольких молекул. Ясно, что к столь маленьким каплям предыдущая

макроскопическая теория не может применяться сколько-нибудь строгим образом. Применение ее позволяет, однако, оценить предельную степень пересыщения, т. е. максимальное возможное значение $\frac{p_N}{p_\infty}$, соответствующее наименьшим возможным значениям N. Полагая $N \approx 8$ и $v_B \approx \frac{1}{2} r^3$, получаем

$$\ln \frac{p_{\max}}{p_\infty} = \frac{wr^2}{kT}.$$

При $w \approx 100$ эрг/см², $r \approx 4 \cdot 10^{-8}$ см и $T \approx 300^\circ$ К это составляет примерно $\ln \frac{p_{\max}}{p_\infty} = 4$, т. е. $p_{\max} \approx 100 p_\infty$.

При такой высокой степени пересыщения случайно возникшие зародышевые капли, состоящие всего лишь из нескольких молекул, уже оказываются жизнеспособными, т. е. способными не только сохраняться в присутствии пара, являющегося по отношению к ним насыщенным, но и быстро расти, вызывая его конденсацию.

Следует отметить, что для любой степени пересыщения равновесие с паром капель радиуса r_p, связанного с давлением формулами (2) или (3а), является н е у с т о й ч и в ы м. В самом деле, пар, будучи насыщенным по отношению к таким каплям, не насыщен по отношению к меньшим и пересыщен по отношению к бóльшим каплям. Поэтому первые должны проявлять тенденцию к испарению, а последние — ко все большему и большему росту (пока давление остающегося пара не снизится до нормального значения p_∞).

Предыдущие соображения могут быть применены с незначительными изменениями к обратному процессу вскипания перегретой жидкости, т. е. жидкости, подверженной внешнему давлению меньшей величины, чем давление ее насыщенного пара при рассматриваемой температуре T. Особый интерес представляет случай отрицательных давлений $p < 0$, стремящихся «разорвать» жидкость. По отношению к подобному давлению последняя является неустойчивой, или, вернее, метастабильной, при любой температуре.

Можно себе представить (что, как мы увидим ниже, не вполне соответствует действительности), что разрыв жидкости осуществляется путем возникновения зародышевых пузырьков пара, которые затем быстро вырастают до макроскопической величины. Мы приходим, таким образом, к необходимости исследовать соотношение между радиусом пузырька r и давлением пара в нем p_r, соответствующим равновесию пузырька с окружающей жидкостью в случае, если последняя находится под внешним давлением p.

Условие м е х а н и ч е с к о г о равновесия сводится к тому же самому уравнению

$$p_r = p + \frac{2\sigma}{r},$$

что и в случае равновесия между зародышевой капелькой жидкости и пара. Что касается условия термодинамического равновесия между обеими фазами, то оно в обоих случаях выражается одним и тем же уравнением (1а), если индекс B относить к пузырьку, а индекс A — к окружающей жидкости, а не наоборот, как мы это делали выше. При этом под внешним давлением p необходимо в обоих случаях подразумевать давление наружной фазы, т. е. в рассматриваемом случае жидкости, а не пара.

Если разность $|p-p_\infty|$ мала, мы можем положить

$$\varphi_B(p)-v_A(p)=(v_B-v_A)(p-p_\infty)\cong v_B(p-p_\infty),$$

поскольку $v_B \gg v_A$, откуда

$$p_\infty - p = \frac{2\sigma}{r}. \qquad (4)$$

Этот же результат может быть получен и из точного выражения

$$\varphi_A(p)=\varphi_B\left(p+\frac{2\sigma}{r}\right).$$

Дифференцируя обе части этого выражения по p, мы получаем

$$v_A dp = v_B'\left[dp + 2\sigma d\left(\frac{1}{r}\right)\right],$$

где v_B' — значение v_B для давления $p+2\frac{\sigma}{r}$, так что, поскольку $v_B' \gg v_A$, $dp+2\sigma d\left(\frac{1}{r}\right)=0$, что эквивалентно уравнению (4).

Сравнение этого выражения с выражением для механического равновесия показывает, что $p_r=p_\infty$. Давление пара внутри пузырька в состоянии термодинамического равновесия с жидкостью не зависит от его размеров и равняется поэтому давлению, устанавливающемуся при той же температуре над плоской поверхностью.

Так как, однако, в соответствии с (4), оно превосходит давление окружающей жидкости (в отношении, обратно пропорциональном радиусу пузырька), это равновесие оказывается неустойчивым по отношению к изменению радиуса. В самом деле, поскольку p_∞ остается постоянным, это внутреннее давление должно превосходить внешнее (механо-капиллярное) давление $p_r=p+\frac{2\sigma}{r}$, когда r становится больше значения, определяемого (4) и обозначенного нами через r_p, и становиться меньше p_r, когда $r<r_p$. В первом случае пузырек расширяется, а в последнем — разрушается.

Расширение пузырька означает разрыв жидкости; этот процесс называется «кавитацией» или «вскипанием». Мы видим, таким образом, что

условием для разрыва жидкости является существование при данной температуре, соответствующей (нормальному) давлению пара p_∞, зародышевого пузырька, или полости с критическим радиусом, определяемым формулой (4), т. е.

$$r_p = \frac{2\sigma}{p_\infty - p}. \tag{4a}$$

Обычные условия, которые служат для определения точки кипения жидкости, даются соотношением $p_\infty = p$. Мы видим, что в действительности p_∞ должно превосходить p, чтобы процесс кипения мог начаться; максимальное же возможное значение разности $p_\infty - p$ должно равняться по порядку величины $2\sigma/\delta$, где δ — среднее расстояние между соседними молекулами, т. е. длина порядка 10^{-8} см. Полагая $\sigma \sim 100$ дин/см, мы получаем $(p_\infty - p)_{\max} \cong 10^{10}$ дин/см$^2 = 10^4$ кГ/см^2. Это означает, что при умеренных температурах, для которых p_∞ относительно мало, жидкость может быть разорвана применением о т р и ц а т е л ь н о г о давления порядка 10 тыс. атм. Этот результат уже был получен нами выше из несколько иных соображений (гл. VI, § 5).

Процесс кипения (или кавитации) обычно рассматривается в связи с изменением т е м п е р а т у р ы при заданном внешнем давлении p. При таких условиях предыдущие результаты могут быть сформулированы в несколько отличной форме, а именно: температура, при которой жидкость начинает вскипать, должна быть выше той, которая определяется условием $p = p_\infty$. При наличии зародышевого пузырька с радиусом r температура «вскипания» (т. е. начала кипения) должна превышать T_∞ на величину, соответствующую избытку p_∞ по отношению к p на величину капиллярного давления $\frac{2\sigma}{r}$. Если последнее мало, то разность $T - T_\infty$ может быть вычислена с помощью термодинамического уравнения Клаузиуса—Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_B - v_A)}$$

(где λ — скрытая теплота испарения, отнесенная к одной молекуле), в котором dp следует заменить через $2\sigma/r$, а dT — через $T - T_\infty$. Это дает

$$T - T_\infty = \frac{T(v_B - v_A)}{\lambda}\frac{2\sigma}{r} \approx \frac{T_\infty v_B}{\lambda}\frac{2\sigma}{r},$$

или, так как $v_B \approx \frac{kT_\infty}{p}$,

$$T - T_\infty = \frac{2\sigma k T_\infty^2}{p\lambda r}. \tag{5}$$

Это уравнение связывает первоначальный радиус газового пузырька с «перегревом» жидкости по отношению к нормальной температуре кипения, $T - T_\infty$.

В случае сильных перегревов может быть использовано соотношение

$$p = \text{const} \cdot e^{-\lambda/kT},$$

которое получается при интегрировании уравнения Клаузиуса—Клапейрона в предположении $v_B - v_A \cong v_B \cong kT/p$. Мы получаем тогда

$$\ln \frac{p + 2(\sigma/r)}{p} = + \frac{\lambda}{k}\left(\frac{1}{T_\infty} - \frac{1}{T}\right),$$

т. е.

$$T - T_\infty = \frac{kT_\infty T}{\lambda} \ln\left(1 + \frac{2\sigma}{pr}\right). \tag{5a}$$

Это выражение сводится к (5), если $2\sigma/r \ll p$.

Для заданной степени перегрева $T - T_\infty$ (или T/T_∞) это уравнение определяет минимальный размер газовых пузырьков, возникновение которых всегда предшествует началу процесса кипения.

Следует отметить, что аналогичный переход от давления как переменной, определяющей состояние системы при заданной температуре T_∞, к температуре как переменной, определяющей ее состояние при заданном давлении p_∞, может быть осуществлен и в ранее рассмотренном случае пересыщенного пара. Если при заданной температуре пересыщение пара обусловлено его сверхсжатием, измеряемым отношением p/p_∞, то при заданном давлении p_∞ оно может быть обусловлено переохлаждением, измеряемым разностью $T_\infty - T$ (или отношением T_∞/T). Соотношение между обоими получится, так же как в случае перегретой или недосжатой (растянутой) жидкости, с помощью уравнения Клаузиуса—Клапейрона, или уравнения $p = \text{const} \cdot e^{-\lambda/T}$. Воспользовавшись последним уравнением и заменяя в (2) $\ln(p/p_\infty)$ на $\lambda/k\,[(1/T) - (1/T_\infty)]$, получим

$$T_\infty - T = 2\sigma T_\infty v_B/\lambda r, \tag{5b}$$

где v_B — молекулярный объем жидкой фазы, а r — радиус капли, находящейся в состоянии неустойчивого равновесия с паром, охлажденным на $T_\infty - T$ градусов ниже нормальной температуры конденсации.

Следует отметить, что в случае как переохлажденного пара, так и перегретой жидкости $r \to \infty$ при $T \to T_\infty$ или $p \to p_\infty$.

Для иллюстрации предыдущих соотношений мы приведем несколько цифр. Полагая в (5) $T_\infty = 373°\text{K}$ и $p = 1$ атм. $= 10^6$ дин/см^2, получаем при $\sigma = 70$ и $\lambda = 7 \cdot 10^{-13}$ эрг (500 кал./г): $r \approx 10^{-5} \dfrac{T_\infty}{T - T_\infty} \approx \dfrac{4 \cdot 10^{-3}}{T - T_\infty}$ см, т. е. $r = 4 \cdot 10^{-2}$ см при перегреве на 10°. При тех же самых условиях уравнение (5b) дает: $r = 6 \cdot 10^{-9} \dfrac{T_\infty}{T - T_\infty} \approx \dfrac{2 \cdot 10^{-6}}{T - T_\infty}$ см, т. е. $r \approx 2 \cdot 10^{-6}$ в случае пара, переохлажденного на 1°.

§ 2. Метастабильные состояния и гетерофазные флуктуации в паре вблизи точки насыщения

Неустойчивость равновесия между пересыщенным паром и жидкой каплей соответствующего радиуса r^* или между перегретой (растянутой) жидкостью и пузырьком пара выражается формальным образом в том, что термодинамический потенциал Ф образованной ими системы имеет при $r=r^*$ не минимальное значение, как при обычном устойчивом термодинамическом равновесии, а, наоборот, максимальное.

Действительно, обозначая Ф, соответствующее отсутствию капли ($r=0$), через Φ_0, имеем

$$\Delta\Phi=\Phi-\Phi_0=\varphi_A N_A+\varphi_B N_B+4\pi r^2\sigma-\varphi_A(N_A+N_B),$$

т. е.

$$\Delta\Phi=-(\varphi_A-\varphi_B)N_B+4\pi r^2\sigma,$$

или

$$\Delta\Phi=-\frac{\varphi_A-\varphi_B}{v_B}\frac{4\pi}{3}r^3+4\pi\sigma r^2. \tag{6}$$

Полагая здесь, согласно (1a),

$$\frac{\varphi_A-\varphi_B}{v_B}=\frac{2\sigma}{r^*},$$

получаем

$$\Delta\Phi=4\pi\sigma\left(-\frac{2}{3}\frac{r^3}{r^*}+r^2\right). \tag{6a}$$

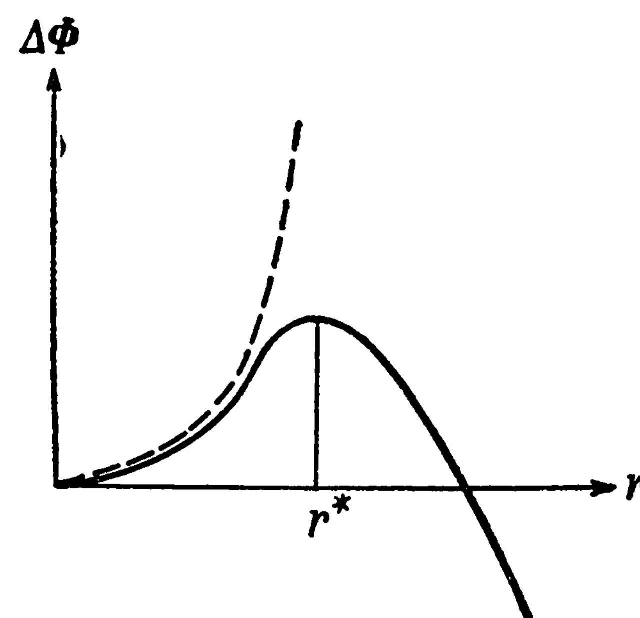


Рис. 50.

При увеличении r от нуля это выражение сначала возрастает, достигая при $r=r^*$ максимального значения

$$\Delta\Phi_{max}=\frac{4\pi\sigma}{3}r^{*2}, \tag{6b}$$

а затем убывает, как показано сплошной линией на рис. 50.

Если начальная фаза A находится в термодинамически устойчивом состоянии, т. е. если $\varphi_A<\varphi_B$, то $\Delta\Phi$ представляет собой монотонно возрастающую функцию, изображенную пунктирной линией на рис. 50 (при малых значениях r она практически совпадает со сплошной линией, соответствующей $\varphi_A>\varphi_B$, ввиду преобладания поверхностного члена, квадратичного относительно r, по отношению к объемному).

Согласно общим принципам статистической механики, даже в термодинамически устойчивой системе должны происходить флуктуации, т. е. местные и переходящие отклонения от нормального состояния, которые приводят систему в состояния с бо́льшим термодинамическим потенциалом, т. е. менее вероятные.

В обычной статистической теории однородной молекулярной системы, в частности газа или жидкости, рассматриваются небольшие флуктуации плотности, лежащие в пределах, совместимых с сохранением данного агрегатного состояния системы. Мы будем называть эти обычные флуктуации плотности «гомофазными». Наряду с ними, однако, необходимо принимать во внимание такие флуктуации плотности, которые выходят за пределы, совместимые с исходным агрегатным состоянием, т. е. соответствуют образованию зародышей какой-либо другой фазы рассматриваемого вещества (например, капелек жидкости в паре или пузырьков пара в жидкости).

Подобные флуктуации мы будем в дальнейшем называть «гетерофазными». Они должны быть выражены особенно резко вблизи кривой равновесия $\varphi_A(p, T) = \varphi_B(p, T)$ между основной фазой A и возникающей в ней фазой B.

Пока основная фаза остается термодинамически устойчивой в смысле неравенства $\varphi_A < \varphi_B$, зародыши новой фазы, возникающие в ней, являются нежизнеспособными, т. е. они возникают, достигают незначительных размеров и снова погибают, не обнаруживая тенденции к неограниченному росту. Однако, в случае, если основная фаза термодинамически неустойчива, или, вернее, метастабильна ($\varphi_A > \varphi_B$), эта тенденция оказывается преобладающей у зародышей новой фазы после достижения ими некоторых критических размеров ($r = r^*$), соответствующих максимуму потенциала $\Delta\Phi$. Эти зародыши, которые можно сравнить с новорожденными детьми, способными к дальнейшему росту и развитию, часто называются «ядрами» новой фазы.

Мы видим, таким образом, что когда φ_A становится больше, чем φ_B, должно начинаться превращение $A \to B$, скорость которого оказывается, однако, ограниченной необходимостью пройти через потенциальный барьер $\Delta\Phi^*$, играющий роль, аналогичную энергии активации в процессах диффузии или химического превращения.

В случае $\varphi_A < \varphi_B$ зародыши фазы B образуют в фазе A устойчивую «популяцию», характеризуемую неизменностью их общего числа и распределения по размерам.

Это распределение определяется формулой Больцмана (или, скорее, Гиббса)

$$N_r = Ce^{-\frac{\Delta\Phi(r)}{kT}}, \tag{7}$$

где C — коэффициент пропорциональности, приблизительно равный, в случае относительно небольшого числа зародышей, общему числу молекул $N_A + N_B$, образующих рассматриваемую систему.

Термодинамическая устойчивость последней, вопреки обычно принятому представлению, характеризуется не отсутствием каких-либо следов фазы B, а стационарным распределением ее зародышевых элементов. Устойчивость в этом смысле теряется, когда φ_A становится больше φ_B. Применяя формулу (7) к этому случаю, мы видим, что число зародышей

быстро убывает с увеличением их радиуса до тех пор, пока последний не достигнет критического значения r^*, и после достижения минимума

$$N_{r^*} = Ce^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}} \tag{7a}$$

при $r > r^*$ начинает стремительно возрастать.

Если бы это распределение вполне соответствовало действительности, то главная масса рассматриваемой системы находилась бы не в начальной фазе A, а в конечной B. Хотя этот вывод и согласуется формальным образом с обычным представлением о превращении $A \to B$, однако он соответствует дисперсной системе, образованной элементами фазы B в среде, состоящей из остатка фазы A, между тем как истинное равновесие при условии $\varphi_A > \varphi_B$ соответствует инвертированной системе, состоящей из зародышей A в среде B, распределенных по закону (7).

Так, например, если A обозначает газовую, а B — жидкую фазу, то при $\varphi_A > \varphi_B$ большинство молекул, согласно (7), должно было бы соединиться в капли макроскопических размеров, которые не сливались бы в сплошную жидкую фазу. Этот парадоксальный результат объясняется тем, что закон распределения (7) не учитывает взаимодействия между элементами новообразующейся фазы, которые трактуются таким образом, как если бы они оставались совершенно обособленными друг от друга.

Мы вернемся к этому вопросу в § 4, посвященном изучению процесса конденсации и других процессов того же рода. Рассмотрим теперь более подробно, и притом с несколько другой точки зрения, вопрос о распределении зародышей фазы B в среде, образованной фазой A, в том случае, когда последняя является термодинамически устойчивой, т. е. при условии $\varphi_A < \varphi_B$.

Мы рассмотрим этот вопрос прежде всего применительно к случаю ненасыщенного пара, т. е. газа, находящегося в состоянии, более или менее далеком от состояния насыщения.

Гетерофазные флуктуации сводятся в этом случае к ассоциации молекул газа в комплексы, состоящие из двух, трех и более молекул.

Эту ассоциацию можно описывать формальным образом как химическое соединение простых молекул газа в двойные, тройные и более сложные молекулы под действием ван-дер-ваальсовских сил.[1] Основное отличие последних от химических сил заключается не столько в относительной их слабости, сколько в отсутствии насыщения и вытекающем отсюда отсутствии предела для степени ассоциации. С этим связано то обстоятельство, что энергия ассоциации постепенно возрастает с увеличением степени ассоциации, стремясь асимптотически к пределу, равному скрытой теплоте конденсации (или испарения). Пока степень ассоциации остается высокой, уменьшение энергии ассоциации с уменьшением числа частиц в комплексе, рассматриваемом как маленькая капелька, может быть отнесено за счет

[1] См.: Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 95, 1939.

поверхностной энергии последней. Однако на низших ступенях ассоциации это понятие неприменимо; в таком случае приходится говорить не о капельках, а об ассоциированных молекулах.

Если энергия образования двойной молекулы равна U, то энергия образования конденсата (жидкости или твердого тела), в котором каждая частица окружена двенадцатью соседями (компактная упаковка, встречающаяся, например, в конденсированном аргоне), равна $6U$, в предположении, что расстояния между соседними частицами в комплексе не зависят или мало зависят от их числа. Естественно, что при таких условиях число комплексов малой степени ассоциации в паре должно быть относительно мало, т. е. гораздо меньше того, каким оно должно было бы быть при независимости энергии ассоциации от степени ассоциации.

Переходя к количественной формулировке теории, обозначим через N_g число комплексов, состоящих из g простых частиц, и для простоты предположим, что все эти комплексы имеют одну и ту же структуру, соответствующую наименьшему возможному при данном g значению энергии U_g. В случае больших g мы получаем, таким образом, капельки с радиусом $r_g = ag^{1/3}$, где a — коэффициент пропорциональности. Если рассматривать ассоциированные комплексы как молекулы, то наше предположение сводится к неучету явления «изомерии» (из всех возможных изомеров с данным g рассматривается лишь тот, для которого энергия $U_g = \min$). Нетрудно показать, что учет «изомерии», т. е. различия формы (и размеров) комплексов, состоящих из данного числа частиц, не оказывает существенного влияния на результат.

Для определения относительного числа комплексов различной степени ассоциации будем рассматривать всю систему, образуемую ими, как газовую смесь и воспользуемся формулами статистической механики, описывающей химическое равновесие в подобной смеси (без учета взаимодействия между разными комплексами).

Рассмотрим элементарную реакцию, заключающуюся в присоединении к комплексу A_{g-1}, который состоит из $g-1$ простых частиц, еще одной простой частицы A_1, в результате чего получается комплекс A_g. Равновесие между этой реакцией и реакцией диссоциации A_g на A_{g-1} и A_1 выражается, как известно, уравнением

$$\frac{N_{g-1}N_1}{N_g} = \frac{Z_{g-1}Z_1}{Z_g}, \tag{8}$$

где Z_g обозначает статистическую сумму $\sum e^{-\frac{W_g}{kT}}$, распространенную по всем состояниям соответствующего комплекса. При высоких температурах можно заменить эту сумму интегралом

$$Z_g = \frac{1}{h^{3qg} g!} \int e^{-\frac{W_g}{kT}} d\Gamma_g = e^{-\frac{\Phi_g}{kT}}, \tag{8a}$$

где s — число атомов в одной молекуле A_1, ψ_g — свободная энергия одного комплекса A_g, а Γ_g — его фазовая протяженность.

Заменяя в уравнении (8) g на $g-1$ и так далее и перемножая все эти уравнения, получаем

$$\frac{N_1^q}{N_g}=\frac{Z_1^q}{Z_g}. \tag{9}$$

Это уравнение можно рассматривать как условие статистического равновесия по отношению к реакциям $gA_1 \rightleftarrows A_g$.

Обозначая объем, занимаемый всей системой, через V, имеем

$$Z_1=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)Z_1'e^{-\frac{U}{kT}},$$

где Z_1' — статистический интеграл, соответствующий вращательному и колебательному движению молекулы A_1, а U — ее потенциальная энергия при отсутствии этого движения, т. е. при абсолютном нуле температуры; при вычислении Z_1' учитывается, следовательно, лишь добавочная величина потенциальной энергии, связанная с малыми колебаниями атомов, образующих A_1. В случае комплексов, состоящих из очень большого числа частиц A_1 (например, 1000), т. е. представляющих собой миниатюрные капельки (или кристаллики), можно считать свободную энергию ψ_g прямо пропорциональной числу частиц g и практически не зависящей от объема V, занимаемого всей системой. Полагая $\psi_g=\psi_0 g$, получаем, согласно (8а), $Z_g=\left(e^{-\frac{\psi_0}{kT}}\right)^g$ и далее, согласно (9),

$$N_g=\xi^g, \tag{9a}$$

где

$$\xi=\frac{N_1e^{-\frac{\psi_0}{kT}}}{Z_1}=\frac{N_1}{VZ_1'}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}e^{-\frac{\psi_0-U}{kT}}. \tag{9b}$$

При $\xi<1$ значения N_g образуют убывающую геометрическую прогрессию, что соответствует устойчивому состоянию пара, т. е. ненасыщенности. При $\xi>1$ пар, очевидно, стремится конденсироваться в соответствии с возрастанием числа комплексов по мере увеличения g. Случай $\xi=1$ должен, следовательно, соответствовать н а с ы щ е н н о м у пару. Для плотности последнего или, точнее, для концентрации неассоциированной его части $\frac{N_1}{V}=n_1$, получается, таким образом, следующее выражение:

$$n_1=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}e^{-\frac{U-\psi_0}{kT}}Z_1', \tag{10}$$

которое совпадает с выражением, получающимся обычным методом, т. е. из рассмотрения условий равновесия между насыщенным паром и жидкостью (или твердым телом), в предположении отсутствия каких-либо промежуточных степеней ассоциации между $g=1$ и $g=\infty$.

Мы рассмотрим для иллюстрации случай вещества, которое в газообразном состоянии является, или, вернее, считается, одноатомным, например аргона или какого-нибудь металлического пара. Мы имеем в этом случае $Z_1'=1$ и

$$\psi_0 = U_0 - 3kT \ln \frac{kT}{h\bar{\nu}}, \tag{10a}$$

где U_0 — энергия одной частицы в конденсированной фазе, а $\bar{\nu}$—некоторая средняя частота колебаний. Подставляя это выражение в (10), получаем

$$n_1 = \left(\frac{2\pi m W}{kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{U-U_0}{kT}}, \tag{10b}$$

в согласии с тем, что дает обычный метод, не учитывающий явления ассоциации.

Мы ограничивались выше рассмотрением комплексов столь большой величины, что свободную энергию их можно было считать строго пропорциональной числу частиц. Мы примем теперь во внимание комплексы меньшего размера, для которых отступления от этой пропорциональности могут быть сведены к влиянию поверхностной энергии. Этот способ описания применим к не слишком малым комплексам, например с $g > 30$. Считая поверхность комплекса («капельки») пропорциональной $g^{2/3}$, что соответствует предположению о независимости плотности комплекса от его размеров, мы можем представить его свободную энергию в виде

$$\psi = \psi_0 g + \alpha g^{2/3}, \tag{11}$$

где ψ_0 определяется формулой (10a), α — константа, пропорциональная поверхностному натяжению, или, вернее, поверхностной энергии. Отсюда находим, согласно (8a) и (9),

$$N_g = \xi^g e^{-\alpha g^{2/3}/kT}. \tag{12}$$

При $\xi < 1$ (ненасыщенный пар) ряд N_g монотонно убывает с возрастанием g так же, как и раньше. В случае же $\xi > 1$ (пересыщенный пар) мы получаем сначала убывание N_g с возрастанием g, обусловленное превалирующим влиянием второго множителя, а затем возрастание. Значение $g = g^*$, соответствующее минимуму N_g, определяется уравнением $\frac{\partial}{\partial g} \ln N_g = 0$, т. е.

$$\ln \xi = \frac{2}{3} \frac{\alpha}{kTg^{1/3}}. \tag{12a}$$

Так как при заданной температуре величина ξ, согласно (9b), пропорциональна концентрации, а следовательно, и давлению p неассоциированного пара и так как при $p=p_\infty$ (насыщение) $\xi=1$, в этом равенстве можно заменить ξ отношением $\frac{p}{p_\infty}$. Если, далее, комплексы имеют форму капелек и если объем, приходящийся на одну молекулу A_1, равен v_1, то радиус капельки r_g определяется равенством $\frac{4\pi}{3}r_g^3=v_1 g$. Разделив на объем капельки выражение $4\pi r_g^2\sigma=\alpha g^{2/3}$ для ее поверхностной энергии (σ — поверхностное натяжение), получаем

$$\frac{3\sigma}{r_g}=\frac{\alpha}{v_1 g^{1/3}}.$$

Таким образом, в случае комплексов, имеющих форму сферических капель, формула (12а) может быть переписана в виде

$$\ln\frac{p}{p_\infty}=\frac{2\sigma v_1}{kTr},$$

т. е. она переходит в формулу Томсона (2).

Подставляя значение g из (12а) в (12), получаем $N_{g^*}=\left(\xi e^{-\frac{\alpha}{kTg^{*1/3}}}\right)^{g^*}$, т. е.

$$N_{g^*}=e^{-\frac{1}{3}\frac{\alpha g^{*2/3}}{kT}} \tag{12b}$$

или, в случае сферических капель,

$$N_{g^*}=e^{-\frac{4\pi r^2\sigma}{3kT}}.$$

Последняя формула совпадает с формулой Больцмана (7а), помимо предэкспоненциального множителя, который в нашем случае оказывается равным 1. Это обстоятельство приводит к тому, что полученные нами значения N_g, в частности N_{g^*}, оказываются меньше 1.

Этот результат не имеет, конечно, физического смысла. Он обусловлен тем обстоятельством, что при вычислении Z_g мы не учли трансляционных и вращательных степеней свободы комплекса, положив

$$\psi_g=-kT\ln Z_g=\psi_0 g \text{ (или } \psi_0 g+\alpha g^{2/3}).$$

Этим мы упростили формулировку результатов, ничего не изменив в них с принципиальной точки зрения, но сделав полученные формулы практически непригодными для вычисления абсолютного числа комплексов разного состава.

В действительности при вычислении Z_g мы должны, так же как и в частном случае $g=1$, которому соответствует формула (9а), положить

$$Z_g = V\left(\frac{2\pi mgkT}{h^2}\right)^{3/2} Z'_g e^{-\frac{U_g}{kT}},$$

где Z'_g — статистический интеграл, соответствующий вращательному и колебательному движению комплекса, а U_g — потенциальная энергия комплекса как целого. Последнюю можно при этом считать равной нулю.

Что касается интеграла Z'_g, то в нем, строго говоря, следует выделить часть, соответствующую трем степеням свободы вращения комплекса как целого. Тогда остальная его часть может быть представлена в виде, соответствующем формуле (11) для свободной энергии (с заменой множителя g при ψ_0 на $g-2$ ввиду изъятия трансляционных и вращательных степеней свободы). Пренебрегая последним обстоятельством и замечая, что

$$Z'_g = \left(\frac{8\pi^2 J_g kT}{h^2}\right)^{3/2},$$

где J_g — момент инерции комплекса относительно одной из его осей получаем приближенно, поскольку $J_g \cong mg\,(v_1 g)^{2/3}$,

$$Z_g = V\left(\frac{2\pi mgkT}{h^2}\right)^{3/2} \left(\frac{8\pi^2 m g^{5/3} v_1^{2/3} kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\frac{(\psi_0 g + \alpha g^{2/3})}{kT}}$$

и, следовательно,

$$N_g = C_g \xi^g e^{-\frac{\alpha g^{2/3}}{kT}}, \tag{13}$$

где

$$C_g = 64\pi^{9/2} V v_1 g^4 \left(\frac{mkT}{h^2}\right)^3.$$

Величина $\frac{h}{\sqrt{mkT}}$ равна λ (длина волны Де Бройля), соответствующей средней тепловой скорости одной молекулы; в случае частиц с молекулярным весом 10—100 при $T=300°$K λ должна быть порядка 10^{-8}—10^{-9} см, т. е. того же порядка, что $v_1^{1/3}$. Коэффициент

$$C_g = 64\pi^{9/2} \frac{V v_1}{\lambda^6} g^4$$

оказывается, таким образом, порядка $\frac{10^4 g^4 V}{v_1}$, где $\frac{V}{v_1}$ — число молекул, которые заполняют объем V в жидком состоянии данного вещества. Это очень большая величина; абсолютное число комплексов, состоящих из g ($\gg 1$) молекул, может быть, таким образом, очень велико, оставаясь в то же время малым по сравнению с полным числом молекул.

§ 3. Общая теория гетерофазных флуктуаций и предпереходных явлений

Рассмотрим теперь обобщение предыдущей теории, которую можно было бы назвать «химической теорией конденсации», на случай каких угодно фазовых превращений [2] $A \to B$.

В противоположность грубой термодинамической трактовке мы предположим, в соответствии с основным представлением о гетерофазных флуктуациях, что еще до начала обычного скачкообразного превращения A в B система, называемая A, не вполне гомогенна, но содержит зародыши фазы B (в форме пузырьков пара, капелек жидкости, кристаллических зародышей и т. п.). Эту реальную гетерогенную систему, соответствующую предпереходному состоянию идеализированной системы A, мы обозначим через (A, b).

Наша задача состоит в нахождении статистического распределения зародышей B в фазе A при заданных внешних условиях, характеризуемых температурой T, давлением p и другими параметрами, которые могут определять условия равновесия. Для простоты мы будем принимать во внимание только температуру и давление, а также сопряженные с ними экстенсивные параметры — энтропию и объем. При таких условиях зародыши b могут быть охарактеризованы их объемом v (который, конечно, должен быть малым по сравнению с полным объемом всей рассматриваемой системы) или числом простых частиц g, из которых они составлены. Статистическое распределение зародышей должно характеризоваться функцией N_g, равной числу зародышей из g простых молекул.

Это описание, конечно, неполно. Зародыши одинаковой величины могут иметь различные формы; мы, однако, ограничимся формой, соответствующей минимуму свободной энергии поверхности (в случае капель жидкости или пузырьков газа — сферической). Результаты простой теории не изменяются существенным образом при введении других форм наряду с наиболее выгодной. Необходимо также обратить внимание на то, что образование зародыша в фазе A может сопровождаться флуктуацией давления в малой области пространства, заключающей в себе этот зародыш. Так, например, образование капли жидкости в кристалле может быть связано с бóльшим или меньшим возрастанием давления, сопровождаемым деформацией кристалла в примыкающей к капле области. Это влияние давления или упругости иногда может быть важнее, чем фактор формы. Однако мы и его также не будем принимать во внимание.

При таких упрощенных условиях наша задача, состоящая в определении функции N_g, может быть разрешена следующим образом.

Пусть $\varphi_A(p, T)$ и $\varphi_B(p, T)$ обозначают термодинамические потенциалы соответствующих фаз, отнесенные к одной молекуле. Точка или, вернее,

---

[2] См.: Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 95, 1939. Аналогичная теория была предложена независимо от меня Байлем (F. Bijl. Dissertation, Leiden, 1939).

кривая превращения (p, T) определяется условием $\varphi_A = \varphi_B$. Мы предположим, что p имеет заданное значение p_0, что соответствует определенной температуре превращения T_0; далее мы будем предполагать, что действительная температура T отличается от T_0 так, что значение φ_A меньше того значения, которое соответствует в грубой термодинамической теории давлению p. Согласно исправленной термодинамической теории, которая принимает во внимание гетерофазные флуктуации, в фазе A должно находиться некоторое число зародышей с потенциалом φ_B (p_0, T). Превращение g молекул фазы A в зародыш b соответствует изменению потенциала всей системы на g [$\varphi_B(p_0, T) - \varphi_A(p_0, T)$] плюс поверхностный потенциал между зародышем и окружающей его фазой. Этот поверхностный потенциал может быть записан в форме $ag^{2/3}$, где число $g^{2/3}$ пропорционально поверхности зародыша, в то время как α характеризует поверхностное натяжение на границе между обеими фазами A и B. Полное возрастание термодинамического потенциала равно, следовательно,

$$\Delta\Phi = (\varphi_B - \varphi_A) g + \alpha g^{2/3}. \tag{14}$$

Это соответствует вероятности, пропорциональной $e^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$, т. е. выражению

$$N_g = Ce^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$$

для функции распределения. Коэффициент C не обязательно постоянен; на самом деле он является относительно слабо меняющейся функцией от g. Предыдущий метод определения N_g, с точки зрения термодинамической теории флуктуаций, не дает возможности определить коэффициент C и, следовательно, действительное количество зародышей b. Более удовлетворительная трактовка рассматриваемого явления получается с помощью другого метода, который является обобщением метода, примененного нами в теории конденсации пара. А именно: наличие зародышей в фазе A и их распределение, описываемое функцией N_g, должно рассматриваться не как результат флуктуации, но как проявление статистического равновесия в системе (A, b). С этой точки зрения функция N_g может быть определена с помощью метода, являющегося обобщением метода, употребляемого в термодинамической теории химического равновесия в газе или в разбавленном растворе.

Полный потенциал системы (A, b) может быть представлен формулой

$$\Phi = N_A\varphi_A + \sum_g N_g(\varphi_B g + \alpha g^{2/3}) + kT\left(N_A \ln\frac{N_A}{F} + \sum_g N_g \ln\frac{N_g}{F}\right), \tag{15}$$

где

$$F = N_A + \sum N_g \tag{15a}$$

обозначает полное число «молекул» в обобщенном смысле слова, причем зародыши различной величины трактуются как молекулы различного рода в химически разнородной смеси или «растворе» (газообразном, жидком или твердом); фаза A играет при этом роль растворителя. Последний член в (15а) соответствует возрастанию энтропии, характерному для смесей. Если им пренебречь, то условие равновесия $\delta\Phi=0$ вместе с дополнительным условием

$$N_A+\sum gN_g=N=\mathrm{const} \tag{16}$$

(N — полное число простых молекул) привело бы к системе уравнений $\varphi_B-\varphi_A=\alpha g^{-1/3}$, не совместимых друг с другом для различных значений g. Возвращаясь к формуле (15), мы должны присоединить к общему условию (16) ряд условий вида

$$\delta N_A:\delta N_{g-1}:\delta N_g=1:1:(-1), \tag{16a}$$

соответствующих тому обстоятельству, что при испарении из зародыша g одной молекулы число молекул фазы A возрастает на 1, число зародышей N_g уменьшается на 1, а число зародышей с $g-1$ частицами возрастает на 1.

Беря вариацию от Φ при условии (16), получаем

$$\varphi_A-\{(\varphi_B g+\alpha g^{2/3})-[\varphi_B(g-1)+\alpha(g-1)^{2/3}]\}+kT\left(\ln\frac{N_{g-1}}{N_g}+\ln\frac{N_A}{F}\right)=0,$$

т. е.

$$\frac{N_g}{N_{g-1}}=\frac{N_A}{F}e^{-\frac{1}{kT}\left\{(\varphi_B-\varphi_A)+\alpha\left[g^{2/3}-(g-1)^{2/3}\right]\right\}}\approx\frac{N_A}{F}e^{-\frac{(\varphi_B-\varphi_A)+\frac{2}{3}\alpha g^{-1/3}}{kT}}. \tag{17}$$

Заменяя здесь g через $(g-1)$, $(g-2)$, ..., g_0 и перемножая полученные выражения, получаем

$$N_g=\left(\frac{N_A}{F}\right)^{g-g_0}N_{g_0}e^{-\frac{1}{kT}\left[(g-g_0)(\varphi_B-\varphi_A)+\alpha\left(g^{2/3}-g_0^{2/3}\right)\right]}. \tag{17a}$$

Здесь g_0 обозначает наименьшее значение g, при котором понятие зародышей b сохраняет физический смысл. В случае капелек жидкости в газе можно положить $g_0=2$; в случае капелек жидкости в кристалле или пузырьков газа в жидкости g_0 должно быть много больше. При этом необходимо изменить условие (16а) для случая $g=g_0$, так как разрушение зародыша может иметь место, согласно определению, только при одновременном переходе всех образующих его g_0 молекул в фазу A. Этот процесс характеризуется соотношением

$$\delta N_A:\delta N_{g_0}=g_0:(-1),$$

которое дает

$$\varphi_A g_0 - (\varphi_B g_0 + \alpha g_0^{2/3}) + kT\left(g_0 \ln \frac{N_A}{F} - \ln \frac{N_{g_0}}{F}\right) = 0,$$

т. е., следовательно,

$$N_{g_0} = F\left(\frac{N_A}{F}\right)^{g_0} e^{-\frac{g_0}{kT}\left(\varphi_B - \varphi_A + \alpha g^{-1/3}\right)}. \tag{17b}$$

Комбинируя (17a) и (17b), имеем

$$N_g = F\left(\frac{N_A}{F}\right)^g e^{-\frac{(\varphi_B - \varphi_A)g + \alpha g^{2/3}}{kT}}, \tag{18}$$

или

$$N_g = F\xi^g e^{-\frac{\alpha g^{2/3}}{kT}}, \tag{18a}$$

где

$$\xi = \frac{N_A}{F} e^{-\frac{\varphi_B - \varphi_A}{kT}}. \tag{18b}$$

Этот результат по существу аналогичен выражению (7), полученному методом флуктуаций для специального случая конденсации пара. Константа C, которая там оставалась неопределенной, теперь заменена множителем F, определяемым формулой (15a), а определение параметра ξ модифицировано введением множителя $\frac{N_A}{F}$. Поскольку $\sum N_g \ll N_A$, множитель F можно практически отождествить с N_A.

Если температура перехода T достаточно близка к равновесному значению T_0, которое соответствует равновесному давлению p_0 между фазами A и B, так что $\varphi_A(p_0, T_0) = \varphi_B(p_0, T_0)$, то разность потенциалов $\varphi_B(p_0, T) - \varphi_A(p_0, T)$ сводится приближенно к

$$\left[\left(\frac{\partial\varphi_B}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial\varphi_A}{\partial T}\right)_0\right](T - T_0) = (s_A^0 - s_B^0)(T - T_0),$$

где s_A^0 и s_B^0 — энтропии соответствующих фаз, отнесенные к одной молекуле, при $T = T_0$. Полагая $s_B^0 - s_A^0 = \frac{\lambda}{T_0}$, где λ — скрытая теплота перехода $A \to B$ на одну молекулу, получаем

$$\varphi_B - \varphi_A = -\lambda \frac{T - T_0}{T_0}.$$

В предпереходном состоянии A φ_B должно быть больше φ_A, т. е. $T < T_0$, если $\lambda > 0$ (или $T > T_0$, если $\lambda < 0$), тогда как в метастабильном (переохлажденном или перегретом) состоянии A $\varphi_B < \varphi_A$, т. е. $T > T_0$,

если $\lambda > 0$, и $T < T_0$, если $\lambda < 0$. Подставляя последнее выражение в (18b), получаем

$$\xi = \frac{N_A}{F} e^{\frac{\lambda (T-T_0)}{kT_0^2}} \approx e^{\frac{\lambda (T-T_0)}{kT_0^2}}.$$

Если температура имеет фиксированное значение T_0, а давление отклоняется от соответствующего равновесного значения p_0 (равного p_∞), можно положить

$$\varphi_B - \varphi_A = (v_B^0 - v_A^0)(p - p_0),$$

где v_A^0 и v_B^0 — молекулярные объемы двух фаз в состоянии равновесия p_0, T_0, и, следовательно,

$$\xi = \frac{N_A}{F} e^{(v_B^0 - v_A^0)(p-p_0)/kT}.$$

Если A обозначает газообразную, а B жидкую фазу и если $p < p_0$, то мы имеем $v_B^0 - v_A^0 \approx -v_A^0 = -\frac{kT}{p_0}$, так что предыдущая формула сводится к

$$\xi = e^{-\frac{p_0 - p}{p_0}}.$$

Такой же самый результат получается и в противоположном случае, когда A обозначает жидкую, а B газообразную фазу. В случае пересыщенного пара соотношение между p и g^* — критическим значением g, соответствующим минимуму N_g, — имеет вид, согласно (18a):

$$\frac{p - p_0}{p_0} = \frac{2}{3} \cdot \frac{a}{kTg^{*1/3}}.$$

Оно представляет собой не что иное, как приближенную форму томсоновского соотношения (2), причем $\frac{a}{3g^{*1/3}} = \frac{2\sigma v_B}{r^*}$, как это явствует из равенств $4\pi r^2 \sigma = dg^{2/3}$ и $\frac{4\pi}{3} r^3 = g v_B$. Для получения соотношения Томсона в точной форме в уравнении (18) следует произвести замену:

$$\varphi_B - \varphi_A = \int_{p_0}^{p} (v_B - v_A)\, dp \approx -kT \ln \frac{p}{p_0}.$$

Аналогичным образом приближенная формула для $\varphi_B - \varphi_A$, справедливая лишь при малых значениях $T - T_0$, должна быть заменена через

$$\varphi_B - \varphi_A = -\int_{T_0}^{T} \frac{\lambda}{T}\, dT.$$

Существование гетерофазных флуктуаций в термодинамически устойчивой системе A вблизи соответствующей точки перехода $A \rightarrow B$ не установлено до сих пор экспериментальным путем. Экспериментальное доказательство того факта, что подобная система не вполне однородна, представляет собой трудную задачу, так как относительное количество новой фазы B, содержащейся в ней в зародышевой форме, является крайне незначительным. Жидкие зародыши в пересыщенном паре (или зародыши кристаллической фазы растворенного вещества в случае пересыщенного раствора) могут быть обнаружены наиболее простым образом с помощью эффекта Рамана, так как жидкая (конденсированная) фаза, даже в зародышевой форме, характеризуется рамановским спектром, существенно отличным от спектра газообразной фазы. Опыты такого рода вблизи критической точки (приближение к которой оказывается необходимым для получения большой плотности пара без его конденсации) были фактически проведены Г. С. Ландсбергом и С. А. Ухолиным с водными растворами некоторых органических веществ, близкими к насыщению.[3] Результаты этих опытов находятся в качественном согласии с теорией гетерофазных флуктуаций. Зародыши газообразной фазы в жидкости вблизи точки кипения могут быть обнаружены путем изучения поглощения звуковых или ультразвуковых колебаний, которые должны испытывать при этом аномально большое рассеяние благодаря большой сжимаемости газовых пузырьков (по сравнению с жидкостью). Это обстоятельство было проверено рядом авторов в случае жидкостей, содержащих в поглощенном состоянии посторонние газы; однако в тщательно очищенных жидкостях оно не наблюдалось. Как будет показано ниже (§ 5), это объясняется резким увеличением числа и размеров зародышевых газовых пузырьков в том случае, когда они заполнены не паром основного вещества, а посторонними газами, растворенными в нем.

В случае жидкостей вблизи точки кристаллизации или кристаллов вблизи точки плавления присутствие кристаллических или жидких зародышей не было обнаружено до сих пор непосредственно. Наличие их или, вернее, увеличение их числа и средних размеров с повышением температуры перехода $A \rightarrow B$ обнаруживается, однако, косвенным путем, в виде аномального увеличения теплоемкости и коэффициента расширения как у жидкости вблизи точки кристаллизации, так и у кристалла вблизи точки плавления. В последнем случае эти явления были названы Уббелоде[4] явлениями «предплавления». Обобщая это понятие, мы будем называть аналогичные явления, которые должны наблюдаться в других случаях вблизи точек перехода $A \rightarrow B$, «предпереходными» явлениями.

Следует заметить, что эти явления могут зависеть, по крайней мере отчасти, и от других причин. Даже в том случае, если тело A (газ, жид-

[3] Г. С. Ландсберг, Изв. АН СССР, сер. физ., 373, 1938; Г. С. Ландсберг и С. А. Ухолин, ДАН СССР, 16, 399, 1937.

[4] H. Ubbelohde, Trans. Far. Soc., 34, 292, 1938.

кость, кристалл) трактовать как абсолютно однородное, т. е. не принимать во внимание гетерофазных флуктуаций, следует ожидать, что теплоемкость этого тела должна аномально возрастать с приближением к точке равновесия между A и B. В самом деле, если прерывный характер превращения $A \to B$ обусловлен термодинамической неустойчивостью промежуточных состояний, как это, наверное, имеет место в случае превращения газообразной фазы в жидкую и обратно, а по всей вероятности, согласно теории гл. III, § 6, и в отношении плавления или кристаллизации, то изотермы p, V и изобары T, S должны иметь в области соответствующих виртуально непрерывных превращений характерную волнообразную форму (см. рис. 28 и 29). Такая зависимость p от V при $T=\text{const}$ или S от T при $p=\text{const}$ обозначает, что изотермический модуль сжимаемости $-V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ должен стремиться к нулю (и даже становиться отрицательным), обусловливая тем самым аномальное увеличение коэффициента расширения,[5] и что теплоемкость при постоянном давлении $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ должна стремиться к бесконечности (и затем перескочить через отрицательную бесконечность в область отрицательных значений). Эти выводы находятся в качественном согласии с опытом в случае пара вблизи точки кипения. Необходимо, однако, точное количественное исследование, для того чтобы отделить «гомофазную» часть всего наблюдаемого эффекта от «гетерофазной».[6]

Сходные соображения относятся к превращениям между твердой (кристаллической) и жидкой фазами. Аномальное возрастание C_p и $\varkappa$ (коэффициент расширения) в интервале нескольких (3—5) градусов вблизи точки плавления наблюдалось в случае ряда кристаллических тел; при этом оказалось, что с приближением к температуре плавления T_0 C_p и $\varkappa$ возрастают в 10—20 и более раз.[7] Заметим, что измерения Уббелоде относящиеся к парафину, обнаружили аномальное возрастание теплоемкости при приближении к точке плавления как со стороны твердой, так и со стороны жидкой фазы.

Эти результаты, наблюдавшиеся в аналогичных условиях многими исследователями, объяснялись до недавнего времени влиянием примесей, якобы неравномерно распределенных по объему кристалла и, соответственно этому, вызывающих неодинаковое понижение температуры плавления в разных местах (согласно закону Рауля). Уббелоде показал,

---

[5] Коэффициент расширения $\varkappa$ обратно пропорционален модулю сжимаемости, как это явствует из тождества $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$.

[6] Заметим, что как гомофазная, так и гетерофазная части эффекта зависят от одной общей причины, а именно от действия молекулярных сил, обусловливающих аномально сильное сжатие газа в одном случае и его конденсацию в другом.

[7] П. Г. Стрелков и В. Ф. Гачковский, Phys. Z. Sowjetunion, 12, 58, 1937; H. Ubbelohde, loc. cit.

однако, что при искусственном «засорении» парафина (в расплавленном состоянии) различными примесями в количестве, заведомо превышающем то, которое соответствует естественным примесям, встречающимся в обычных условиях, не наблюдается ни заметного понижения точки плавления кристалла, ни какого-либо изменения в наблюдаемом ходе кривой C_p (T). Таким образом, гипотеза о роли примесей должна быть отброшена.

Величина «гомофазной» доли в эффекте аномального возрастания C_p и $\varkappa$ не может быть установлена теоретически в настоящее время, поскольку мы не располагаем надежным уравнением состояния для конденсированного «твердо-жидкого» тела, которое было бы пригодно вблизи границы термодинамической устойчивости и, тем более, за ее пределами. Я не думаю, однако, чтобы резкое возрастание C_p и $\varkappa$ в непосредственной близости к точке плавления могло быть объяснено таким путем. Оказывается, однако, возможным удовлетворительно объяснить это возрастание, исходя из общей теории гетерофазных флуктуаций, изложенной в начале этого параграфа.

Образование в кристалле жидкого зародыша, состоящего из g молекул, требует количества теплоты, равного $g\lambda$ (если пренебречь поверхностными эффектами).

Таким образом, добавочное значение теплоемкости, обусловленное возрастанием числа и размеров этих зародышей при повышении температуры, может быть определено формулой

$$\Delta C = \sum_g \lambda g \frac{dN_g}{dT} = N\lambda \frac{dJ}{dT}, \tag{19}$$

где

$$J = \frac{1}{N} \sum_{g \geqslant g_0} g N_g = \int_{g_0}^{\infty} e^{-\beta g - \mu g^{2/3}} g\,dg \left(\mu = \frac{a}{kT}\right). \tag{19a}$$

Поскольку мы интересуемся величиной ΔC лишь вблизи точки плавления, можно считать параметр μ постоянным $\left(\text{и равным } \frac{a}{kT_0}\right)$, в то время как параметр β представляет собой линейную функцию температуры, исчезающую при $T = T_0$. Отсюда следует, что как J, так и

$$\frac{dJ}{dT} = -\frac{d\beta}{dT} \int_{g_0}^{\infty} e^{-\beta g - \mu g^{2/3}} g^2 dg = \frac{\lambda}{kT_0^2} \int_{g_0}^{\infty} e^{-\beta g - \mu g^{2/3}} g^2 dg \tag{19b}$$

являются функциями, монотонно возрастающими при приближении T к T_0. Умножив выражение (19b) на N $(v_B - v_A)$ и разделив на объем кристалла Nv_A, получим дополнительную величину коэффициента расширения вследствие предплавления

$$\Delta\varkappa = \left(\frac{v_B}{v_A} - 1\right) \frac{dJ}{dT}.$$

Сравнение этого выражения с (19) дает

$$\frac{\Delta\varkappa}{\Delta C}=\frac{\frac{v_B}{v_A}-1}{\lambda N},$$

где λN — скрытая теплота, необходимая для расплавления всего кристалла.

Вычисление абсолютной величины ΔC (или $\Delta\varkappa$) зависит существенным образом от значения g_0, т. е. наименьшего числа молекул, которые могут образовать каплю жидкости в кристаллической среде. Ясно, что это число должно быть велико по сравнению с 1. При этом, однако, необходимо выяснить, велико или мало это число по сравнению со значением $g=\bar{g}$, которое соответствует максимуму подынтегрального выражения в (19a) или (19b). В случае (19b) g определяется уравнением

$$\frac{2}{g}=\beta+\frac{2}{3}\mu g^{-1/3},$$

которое сводится к $\bar{g}=\left(\frac{3}{\mu}\right)^{3/2}$, если $\beta=0$, т. е. $T=T_0$. Так как $ag^{2/3}=4\pi\sigma r_g^2$, где σ — поверхностное натяжение между жидкой и кристаллической фазами,

$$\alpha=4\pi\sigma\left(\frac{r_g^3}{g}\right)^{2/3}\approx\sigma v_B^{2/3},$$

где $v_B^{2/3}$ — площадь, приходящаяся на одну молекулу на поверхности жидкой фазы. Если бы эта поверхность была свободна, то произведение $\sigma v_B^{2/3}$ было бы того же порядка величины, что и скрытая теплота и с п а р е н и я жидкости (рассчитанная на одну молекулу), которая приблизительно в 10 раз больше, чем скрытая теплота плавления λ, и, следовательно, более чем в 20 раз больше kT, так как, по правилу Троутона, $\lambda\approx 2.5\,kT_0$.

Поверхностное натяжение на границе между жидкостью и соответствующим кристаллом должно, однако, быть много меньше, чем на свободной поверхности жидкости. Таким образом, в нашем случае $\alpha=\sigma v_B^{2/3}$ должно быть того же порядка величины, что и kT_0, или даже меньше. Если предположить, что $\mu\approx 1$, то $\bar{g}$ будет порядка немногих единиц. Полагая $\mu=\frac{1}{10}$, получаем $\bar{g}=160$, что, вероятно, того же порядка величины, что и g_0. Значение g_0, так же как и μ (т. е. σ), может быть установлено путем сравнения с экспериментальными данными, с одной стороны, максимального значения ΔC (при $T=T_0$) и, с другой — скорости возрастания ΔC вблизи T_0. Известно, что возрастание ΔC становится заметным при температурах, лежащих лишь на несколько градусов ниже точки плавления, в то время как максимальная величина ΔC в случае относительно простых веществ может быть порядка 100 кал./моль и более. Отсюда видно, что множитель $e^{-\beta g_0}$ в подынтегральном выражении (19b) должен

уменьшать ΔC (по отношению к его максимальной величине) примерно в 100 раз, если $T_0 - T$ равно, скажем, 5. Полагая $T_0 = 500°K$, получаем $\beta = \frac{\lambda}{kT_0}\frac{T_0 - T}{T_0} \approx 3 \cdot 10^{-2}$. Следовательно g_0 должно быть порядка 150. Полагая, что при $T = T_0$ $\bar{g}$ не больше, чем эта величина, мы можем вычислить $(\Delta C)_{max}$ при помощи приближенной формулы

$$(\Delta C)_{max} = \frac{N\lambda^2}{kT_0^2}\frac{3}{2}g_0^{7/3}\int_{g_0}^{\infty} e^{-\mu g^{2/3}} d(g^{2/3}),$$

которая получается из (19) и (19b), если множитель $g^{7/3}$ заменить его максимальным значением в промежутке интегрирования.

Таким образом,

$$(\Delta C)_{max} = \frac{3}{2} Nk\left(\frac{\lambda}{kT_0}\right)^2 \frac{g_0^{7/3}}{\mu} e^{-\mu g_0^{2/3}}.$$

Произведение Nk в калориях на моль дает 2, $\left(\frac{\lambda}{kT_0}\right)^2$ приблизительно равно 6. Следовательно, множитель $\frac{g_0^{7/3}}{\mu} e^{-\mu g_0^{2/3}}$ должен быть порядка 10. В соединении с $g_0 = 150$ это дает $\mu = \frac{1}{3}$, что соответствует поверхностному натяжению порядка 1 дин/см.

Эта цифра имеет, по-видимому, правильный порядок величины. Она может быть проверена совершенно независимым путем из рассмотрения скорости кристаллизации переохлажденной жидкости (см. ниже). К сожалению, поверхностное натяжение между кристаллом и его расплавом еще никогда не измерялось непосредственным образом.

§ 4. Кинетика процесса конденсации и других фазовых превращений в метастабильных системах

Применение термодинамических или статистических методов к системе $A+B$ в метастабильном состоянии, связанном с переходом $A \to B$ ($\varphi_A > \varphi_B$), приводит к результатам, которые справедливы лишь для ограниченной области конфигураций молекул, при исключении всех тех конфигураций, которые соответствуют макроскопическому развитию устойчивой фазы B (ср. гл. IV, § 7).

Принимая во внимание эти ограничения, мы можем применить общие результаты предыдущего параграфа и, в частности, формулу (18) для числа зародышей фазы B к метастабильным состояниям квазиоднородной системы $A+B$, исключив все те зародыши, размеры которых значительно превышают критический размер $g = g^*$, определяемый максимумом выражения $\Delta\Phi = (\varphi_B - \varphi_A)\, g + \mu g^{2/3}$, т. е.

$$g^* = \left[\frac{2\mu}{3(\varphi_A - \varphi_B)}\right]^3. \qquad (20)$$

Число критических зародышей фазы B равно

$$N_{g^*}=F\left(\frac{F}{N}\right)^{g^*}e^{-\frac{(\Delta\Phi)_{\max}}{kT}},$$

или приближенно

$$N_{g^*}=Ne^{-\frac{1}{3}\frac{\mu g^{*2/3}}{kT}}. \tag{20a}$$

Формула (18) может быть приближенно применена даже для значений g, несколько больших g^*; начиная, однако, с некоторого значения $g=G$ мы должны будем положить $N_g=0$.

Эти соображения были использованы Фольмером в специальном случае пересыщенного пара как основа для определения скорости его конденсации.[8]

Поскольку все капли, возникающие в таком паре, должны в процессе их постепенного роста (частично нейтрализованного обратным процессом повторного испарения) пройти через критический размер, образующий, если можно так выразиться, узкие ворота для процесса быстрой макроскопической конденсации, скорость этого процесса должна быть пропорциональна числу N_{g^*} (20a) капель критического размера, существующих в паре в каждый данный момент в состоянии неустойчивого равновесия. Если допустить, что эти капли не испаряются, но продолжают расти и удаляются из системы с заменой их на эквивалентное количество единичных молекул, так что пар сохраняется в стационарном состоянии, скорость его конденсации может быть получена умножением числа таких капель N_{g^*} на число единичных молекул пара, сталкивающихся с поверхностью капель в единицу времени. В расчете на единицу площади это число равно

$$\beta=n_A\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}=\frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}, \tag{21}$$

где $n_A=\frac{1}{v_A}$ — концентрация молекул в газовой фазе (ср. гл. I, § 1).

Скорость конденсации, определенная выше как произведение $g^*N_{g^*}4\pi r^{*2}\beta$, таким образом, дается формулой

$$Q=Ng^*e^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{kT}}4\pi r^{*2}\frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}, \tag{21a}$$

где r^* и μ связаны с g^* и σ соотношениями $\mu g^{*2/3}=\sigma 4\pi r^{*2}$ и $g^*=v_B\frac{4}{3}\pi r^{*3}$.

Фольмеровская теория была впоследствии усовершенствована Фаркасом, Кайшевом и Странским [9] и особенно Беккером и Дёрингом.[10] Они

---

[8] O. Volmer, Z. phys. Chem., **119**, 227, 1926.

[9] L. Farkas, Z. phys. Chem., **125**, 236, 1927; R. Kaishew und I. N. Stranski, Z. phys. Chem., **B**, **26**, 317, 1934.

[10] R. Becker und W. Döring, Ann. Phys., **24**, 719, 1935.

отказались от термодинамических соображений, на которых эта теория основана, и вывели выражение для скорости конденсации с помощью чисто кинетических рассуждений, принимая во внимание не только конденсацию пара на поверхности капель, но также обратный процесс их повторного испарения.

Описание этого процесса значительно упрощается, если принять, как уже было сделано выше, что все капельки некоторого размера G, слегка превышающего критический, удаляются из системы по мере своего образования и заменяются эквивалентным числом GN_G отдельных молекул. При таких условиях число капелек любого размера, включая и индивидуальные молекулы (которые чисто формальным образом могут рассматриваться как капли минимального возможного размера), должно оставаться постоянным.

Обозначим через α_g среднее число молекул, которые испаряются в единицу времени с единицы поверхности капли, состоящей из g ($g \geqslant 2$) молекул. Произведение $s_g \alpha_g dt$ представляет собой, следовательно, вероятность того, что подобная капля с поверхностью $s_g = 4\pi r_g^2$ потеряет одну из образующих ее молекул путем испарения за время dt. Аналогичным образом βdt обозначает вероятность того, что она приобретет лишнюю молекулу путем конденсации пара за то же время dt. Если система $A+B$ находится в состоянии устойчивого равновесия ($\varphi_A > \varphi_B$), то имеют место следующие соотношения:

$$N_g s_g \alpha_g = N_{g-1} s_{g-1} \beta, \tag{21b}$$

выражающие принцип детального равновесия. Подставляя сюда выражение (18) для N_g и N_{g-1}, соответствующее равновесному распределению жидких зародышей по их размерам, получаем соотношение

$$\alpha_g = \frac{F}{N_A} e^{\frac{\left(\varphi_B - \varphi_A + \frac{2}{3}\mu g^{-1/3}\right)}{kT}} \cdot \frac{s_{g-1}}{s_g} \beta, \tag{21c}$$

которое в принципе применимо для всех значений g вплоть до $g = 1$ (так как в этом случае $s_{g-1} = 0$). При $g \gg 1$ отношение $\frac{s_g - 1}{s_g}$ можно заменить через 1; то же самое можно сказать и об отношении $\frac{F}{N_A}$, поскольку общее число капелек остается малым. Переписывая выражение $\frac{2}{3}\mu g^{-1/3}$ в виде $\frac{2\sigma r_B}{r_g}$, получаем, таким образом,

$$\alpha_g = \beta e^{\frac{1}{kT}\left(\varphi_B - \varphi_A + \frac{2\sigma v_B}{r_g}\right)}. \tag{21d}$$

Хотя это выражение для вероятности испарения мы вывели, исходя из условий устойчивого статистического равновесия, оно остается, однако, в силе и для метастабильных состояний, для которых $\varphi_B < \varphi_A$.

Следует отметить, что в последнем случае коэффициент α_g оказывается равным β для капелек критического размера:

$$\alpha_{g^*} = \beta, \tag{21e}$$

как это следует, например, из томсоновской формулы (2). Этот результат можно рассматривать как непосредственное следствие условия (21b) в связи с тем, что вблизи $N_g = \text{minimum}$ $N_g \approx N_{g-1}$.

Предыдущее выражение для α_g правильно независимо от того, имеется или не имеется равновесие в распределении зародышей фазы B относительно их размеров, поскольку скорости (и координаты) молекул как в этих зародышах, так и в газовой фазе сохраняют равновесное распределение, характеризуемое законом Максвелла. Но время релаксации, необходимое для установления этого распределения, всегда весьма мало, значительно меньше, нежели время, необходимое для установления равновесного распределения зародышей по отношению к их размерам (при условии $\varphi_B > \varphi_A$) или, в общем, для заметного изменения этого распределения.

Скорость этого изменения может быть вычислена с помощью найденных выше выражений для коэффициентов α_g и β при измененных значениях чисел N_g. Во избежание недоразумений будем обозначать эти измененные значения, соответствующие неравновесному распределению, через f_g. Заменяя N_g через f_g, мы, вообще говоря, должны отказаться от соотношений (21). Выражение

$$I_g = f_{g-1} s_{g-1} \beta - f_g s_g \alpha_g \tag{22}$$

равно при этом избытку числа капелек, которые благодаря процессу конденсации переходят в единицу времени из класса $g-1$ в класс g, над числом капелек, которые за то же самое время переходят вследствие испарения из класса g в класс $g-1$.

Принимая во внимание уравнение (21b), можем переписать выражение (22) в следующем виде:

$$I_g = N_{g-1} s_{g-1} \beta \left(\frac{f_{g-1}}{N_{g-1}} - \frac{f_g}{N_g} \right). \tag{22a}$$

Скорость изменения числа капелек данного класса, очевидно, определяется следующим уравнением:

$$\frac{\partial f_g}{\partial t} = I_g - I_{g+1}. \tag{22b}$$

Это уравнение и представляет собой основное кинетическое уравнение нашей задачи. Оно было введено и решено Беккером и Дёрингом (loc. cit.)

в предположении стационарного распределения с граничным условием $f_g=0$.

Если оставить в стороне малые значения g, то величины, фигурирующие в (22b) и (22a), испытывают относительно весьма малые изменения при изменении g на 1. Таким образом, при $g \gg g_0$ (где, например, $g_0=10$) эти величины можно трактовать как функции непрерывного аргумента g. Мы учтем это обстоятельство, пользуясь обозначением $f(g)$ вместо f_g, и будем заменять соответственно конечные разности (22a) и (22b) производными входящих в них функций по переменной g. Полагая для краткости

$$s(g-1)\beta \approx s(g)\beta = D(g), \tag{23}$$

получаем, таким образом,

$$I(g) = -D(g)N(g)\frac{\partial}{\partial g}\left[\frac{f(g)}{N(g)}\right], \tag{23a}$$

т. е.

$$I(g) = -D\frac{\partial f}{\partial g} + Df\frac{\partial \ln N}{\partial g},$$

или, так как $\ln N = \text{const} - \frac{\Delta\Phi(g)}{kT}$

$$I(g) = -D\frac{\partial f}{\partial g} - \frac{D}{kT}\frac{\partial \Delta\Phi(g)}{\partial g}, \tag{23b}$$

где

$$\Delta\Phi(g) = (\varphi_B - \varphi_A)g + \mu g^{2/3}. \tag{23c}$$

Выражение (23b) формально тождественно обычному выражению для потока частиц, распределенных вдоль оси g с плотностью $f(g)$, обусловленного, с одной стороны, диффузией, а с другой — действием внешней силы F, соответствующей потенциальной энергии $\Delta\Phi(g)$, причем коэффициент подвижности частиц q связан с коэффициентом диффузии D соотношением Эйнштейна $q=\frac{D}{kT}$, тогда как коэффициент диффузии представляет собой функцию координаты g, определяемую формулой (23), т. е.

$$D = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} v_B^{2/3} g^{2/3}\beta.$$

Подставляя выражение (23b) в (22b) и заменяя $I_{g-1}-I_g$ через $-\frac{dI}{dg}$, получаем следующее кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial g}\left(D\frac{\partial f}{\partial g}\right) + \frac{1}{kT}\frac{\partial}{\partial g}\left(Df\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial g}\right), \tag{24}$$

которое отличается от уравнения диффузии в обычном пространстве лишь зависимостью D от g (последняя может быть имитирована неоднородностью среды, в которой происходит диффузия).

Следует заметить, что эта зависимость выражена весьма слабо в сравнении с той, которая характеризует функцию $f(g)$. Ее можно поэтому не учитывать при приближенном решении задачи, в особенности в том случае, когда нас интересует изменение $f(g)$ в небольшом промежутке, вблизи, например, $g=g^*$.

Предыдущие уравнения были получены в практически эквивалентной форме Я. Б. Зельдовичем.[11] Они позволяют найти приближенное решение задачи Беккера—Дёринга, не уступающее в точности тому, которое было получено этими авторами (после ряда приближений, заключавшихся в конечном счете в замене суммирования по g интегрированием), но притом гораздо более простым и непосредственным образом.

Стационарное распределение, рассматриваемое Беккером и Дёрингом $\left(\frac{\partial f}{\partial t}=0\right)$, эквивалентно условию $I=\text{const}$. Если, следуя Зельдовичу, написать I в виде (23а), то функция распределения $f(g)$ получается сразу же простой квадратурой

$$f(g)=IN(g)\int_g^G \frac{dg}{D(g)\,N(g)}; \tag{25}$$

верхний предел интегрирования выбран таким образом, чтобы $f=0$ при $g=G$ в соответствии с введенным выше условием.

Заменяя N_g через $Ce^{-\frac{\Delta\Phi}{kT}}$, получаем

$$f(g)=Ie^{-\frac{\Delta\Phi(g)}{kT}}\int_g^G \frac{1}{D(g)}e^{\frac{\Delta\Phi(g)}{kT}}dg. \tag{25a}$$

Так как функция $e^{\frac{\Delta\Phi}{kT}}$ имеет очень резкий максимум вблизи $g=g^*$, величину $\frac{1}{D(g)}$ под знаком интеграла можно заменить ее значением при $g=g^*$, а $\Delta\Phi$ — первыми членами его разложения в ряд по степеням разности $g-g^*$, т. е.

$$\Delta\Phi=\Delta\Phi_{\max}-\frac{1}{2}\gamma(g-g^*)^2, \tag{26}$$

где

$$\gamma=-\left(\frac{\partial^2\Delta\Phi}{\partial g^2}\right)_{g=g^*}. \tag{26a}$$

[11] Я. Б. Зельдович, ЖЭТФ, 12, 525, 1942.

Подставляя это выражение в (25a) и вводя новую переменную $\xi = g - g^*$, получаем

$$f(g) = \frac{I}{D(g^*)} e^{\frac{\Delta\Phi(g^*) - \Delta\Phi(g)}{kT}} \int\limits_{-(g^*-g)}^{G-g^*} e^{-\frac{\gamma\xi^2}{2kT}} d\xi. \tag{27}$$

Величина $\sqrt{\frac{kT}{\gamma}}$ представляет собой меру ширины максимума функции $\frac{1}{N(g)}$ вблизи $g = g^*$. Если разности $G - g^*$ и $g^* - g$ велики по сравнению с $\sqrt{\frac{kT}{\gamma}}$, то пределы интегрирования можно раздвинуть от $-\infty$ до $+\infty$, что дает, если $e^{-\frac{\Delta\Phi(g)}{kT}}$ заменить через $\frac{N(g)}{C}$,

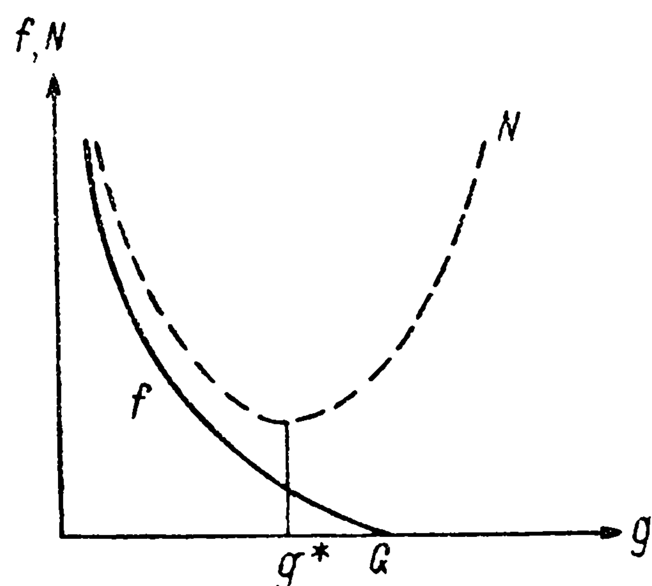


Рис. 51.

$$\frac{f(g)}{N(g)} = \frac{I}{CD(g^*)} e^{\frac{\Delta\Phi(g^*)}{kT}} \sqrt{\frac{2\pi kT}{\gamma}} = \text{const}. \tag{27a}$$

Это соотношение справедливо, разумеется, лишь при $g \ll g^* - \sqrt{\frac{kT}{\gamma}}$; так как при $g \ll g^*$ функция распределения $f(g)$ должна совпадать с $N(g)$, отсюда следует, что $\text{const} = 1$, т. е. что это совпадение должно распространяться на всю область значений g от 1 до $g \approx g^* - \sqrt{\frac{kT}{\gamma}}$, тогда как при дальнейшем возрастании g отношение $\frac{f}{N}$ должно быстро уменьшаться, стремясь к нулю при $g = G$ (рис. 51).

Заметим, что при $g = g^*$ $f = \frac{1}{2} N$. Учитывая то обстоятельство, что константа (27a) равна 1, получим следующее выражение для I:

$$I = CD(g^*) e^{-\frac{\Delta\Phi(g^*)}{kT}} \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi kT}} = N(g^*) D(g^*) \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi kT}}. \tag{27b}$$

Коэффициент C можно практически отождествить с общим числом молекул N в пересыщенном паре.

Выражение (27b) имеет весьма простой физический смысл. Вблизи критического значения g второй член в (23b) обращается в нуль, так как, по определению g^*, $\left(\frac{\partial \Delta\Phi}{\partial g}\right)_{g^*} = 0$, так что выражение для I сводится к $-D(g^*)\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_{g=g^*}$. Величину $-\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_{g=g^*}$ можно заменить отношением $\frac{f(g^*)}{\Delta g}$, где Δg представляет собой эффективную ширину критической об-

ласти, т. е. ширину гауссовой кривой, с которой совпадает фактическая кривая $\frac{1}{N(g)} = \frac{1}{C} e^{\frac{\Delta\Phi}{kT}}$ вблизи $g = g^*$. Эта ширина измеряется множителем $\sqrt{\frac{2\pi kT}{\gamma}}$ в (27а). Мы получаем, таким образом,

$$I = \frac{D(g^*) f(g^*)}{\sqrt{\frac{2\pi kT}{\gamma}}}$$

в согласии с (27b).

Пользуясь выражением (23с) для $\Delta\Phi$, имеем

$$\gamma = -\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial g^2}\right)_{g=g^*} = \frac{2}{9}\mu g^{*-4/3}$$

или, так как $\varphi_A - \varphi_B = \frac{2}{3}\mu g^{*-1/3}$,

$$\gamma = \frac{\varphi_A - \varphi_B}{3g^*}. \tag{28}$$

Подставляя это значение в (27b) и заменяя $\Delta\Phi(g^*)$ через $\frac{4\pi\sigma}{3} r^{*2}$, получаем следующее окончательное выражение для относительной скорости конденсации пересыщенного пара (в обратных секундах на одну молекулу):

$$\frac{Q}{N} = \frac{Ig^*}{C} = e^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}} \, 2\pi r^{*2} \frac{p}{kT} \sqrt{\frac{\varphi_A - \varphi_B}{3m}\, g^*}. \tag{28a}$$

Это выражение практически совпадает с тем, которое было найдено Беккером и Дёрингом, но несколько отличается от грубо приближенного выражения (21а), полученного Фольмером.

Критическое значение радиуса определяется формулой (2), т. е.

$$r^* = \frac{2\sigma v_B}{\varphi_A - \varphi_B},$$

тогда как разность потенциалов может быть выражена формулой

$$\varphi_A - \varphi_B = kT \ln\left(\frac{p}{p_\infty}\right)$$

в случае пересжатого пара при заданной температуре T или формулой

$$\varphi_A - \varphi_B = \int_T^{T_0} \frac{\lambda}{T} dT \approx \frac{\lambda}{T_0}(T_0 - T)$$

в случае пара, переохлажденного по отношению к температуре конденсации T_0, соответствующей заданному давлению.

Для иллюстрации предыдущих результатов мы рассмотрим несколько цифр, относящихся к конденсации водяного пара при комнатной температуре ($T = 300°$K). В случае пересыщения $\frac{p}{p_\infty} = e = 2.7 \ldots$ мы получаем $\varphi_A - \varphi_B = kT$ и, следовательно, так как $\sigma = 70$ дин/см^2 и $v_B = 3 \cdot 10^{-23}$ см^3,

$$r^* = 10^{-7} \text{ см}.$$

Соответствующее значение g^* имеет порядок 100. Мы получаем далее $\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT} = 150$, т. е. $e^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}} \approx 10^{-64 \cdot 5}$ и, следовательно:

$$\frac{Q}{N} = 10^{-73.5} n_{A_\infty},$$

где $n_{A_\infty} = \frac{p_\infty}{kT}$ — концентрация пересыщенного пара.

Таким образом, для рассматриваемой степени пересыщения скорость конденсации оказывается ничтожно малой. Если взять степень пересыщения, равную квадрату предыдущей $\left(\ln \frac{p}{p_\infty} = 2,\ \frac{p}{p_\infty} \approx 7\right)$, то критическое значение r оказывается в два раза меньше предыдущего; это приводит однако, к колоссальному увеличению экспоненциального множителя $e^{-\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}}$, а именно от $10^{-64 \cdot 5}$ до 10^{-16}. Соответствующее значение $\frac{Q}{N}$ оказывается при этом порядка 10^{-25} n_{A_∞}. Несколько более точное вычисление приводит к значению, на несколько порядков превышающему предыдущее, так что пересыщение порядка 6 оказывается достаточным для того, чтобы конденсация происходила практически мгновенно. Эти результаты находятся в согласии с опытами Фольмера и Флуда по конденсации пересыщенного водяного пара, тщательно очищенного от всяких посторонних примесей, могущих играть роль ядер конденсации.

Следует отметить, что ввиду малости критического радиуса зародышевых капель, получающегося из вышеизложенной теории, последняя должна рассматриваться лишь как грубое приближение к действительности и должна подвергнуться ряду исправлений, связанных с учетом дискретного характера переменной g в области ее малых значений. При этом поверхностное натяжение σ в выражениях для r^* и $\Delta\Phi^*$ должно быть заменено бо́льшим значением, близким к поверхностной энергии w.

Мы не будем останавливаться на более подробном рассмотрении этих усовершенствований теории и выясним теперь, каким образом следует видоизменить последнюю в применении к противоположному процессу —

вскипанию (кавитации) перегретой (недосжатой или растянутой) жидкости.

Мы будем подразумевать под f_g число газовых пузырьков, содержащих по g молекул при равновесном давлении p_∞, а через N_g обозначать величину f_g в случае равновесного распределения.

Так как в этом случае возрастание g связано с испарением жидкости, а уменьшение — с конденсацией пара, коэффициенты β и α_g в уравнении (21b) и в выражении (22) для «потока» пузырьков в направлении возрастания их размеров ($g-1 \to g$) должны быть переставлены местами. Мы получаем, таким образом, вместо (22a)

$$I_g = N_{g-1}s_{g-1}\alpha_{g-1}\left(\frac{f_{g-1}}{N_{g-1}} - \frac{f_g}{N_g}\right)$$

и т. д. Это приводит нас к уравнениям того же точно вида, что и раньше, с измененным значением коэффициента диффузии, а именно:

$$D(g) = s(g)\,\alpha_g. \tag{29}$$

Согласно видоизмененному уравнению (21b) и общему соотношению (17), имеем

$$\alpha_g = \beta\frac{N_g s_g}{N_{g-1}s_{g-1}} \cong \frac{\beta s_g}{s_{g-1}}\cdot\frac{N_A}{F}e^{-\frac{\varphi_B-\varphi_A+\frac{2}{3}\mu g^{-1/3}}{kT}},$$

где индекс A относится к жидкой, а B — к газообразной фазе, или с достаточной степенью точности

$$\alpha_g = \beta e^{-\frac{\varphi_B-\varphi_A+\frac{2}{3}\mu g^{-1/3}}{kT}}, \tag{29a}$$

где β имеет прежнее значение.

Замечая, что $\varphi_A - \varphi_B = -\frac{2}{3}\mu g^{*-1/3}$, мы можем переписать предыдущее выражение в виде

$$\alpha_g = \beta e^{-\frac{2}{3}\frac{\mu}{kT}\left(g^{-1/3}-g^{*-1/3}\right)}. \tag{29b}$$

Уменьшение коэффициента α_g с уменьшением g объясняется таким же образом, как и увеличение его в противоположном случае испарения маленьких капель, а именно уменьшением энергии испарения на величину $\frac{2\sigma v}{r}$ в первом случае и увеличением на ту же величину — во втором, благодаря отрицательной кривизне поверхности (v обозначает в обоих случаях объем, занимаемый одной молекулой в жидкой фазе). Заметим, что для пузырьков критических размеров $\alpha_g = \beta$, совершенно подобно тому, как это имеет место в случае капелек критических размеров.

Скорость кавитации жидкости, или ее вскипания, может быть вычислена совершенно таким же образом, как и скорость конденсации пара. Зависимость коэффициента $D(g)$ от g может быть учтена заменой произведения $D(g)N(g)=s(g)\ \alpha(g)N(g)$ в знаменателе подынтегральной функции в (25) на $s(g+1)\ \beta N\ (g+1)$, что при $g^* \gg 1$ практически ничего не меняет. Мы приходим, таким образом, к прежней формуле (27b) для I, с другим значением γ, которое, впрочем, определяется той же формулой (28) при перестановке индексов A и B.

Для примера мы снова рассмотрим случай воды. Если последняя находится при нормальном давлении, но перегрета на 1° по отношению к стандартной температуре кипения $T_0=373°$K, то критический радиус зародышевых пузырьков оказывается равным $4\cdot10^{-3}$ см [ср. формулу (5) § 1]. Это дает $\frac{4\pi\sigma r^{*2}}{3kT}=8\cdot10^{10}$, что соответствует исчезающе малому значению величины

$$N_{g^*}=Ce^{-\frac{4\pi}{3}\sigma r^{*2}/kT}.$$

Мы видим, таким образом, что кипение может начаться с заметной скоростью лишь при несравненно больших перегревах, которым соответствовали бы значения r^* того же порядка величины 10^{-7} (или даже $5\cdot10^{-8}$), как и раньше. Так как r^* обратно пропорционально разности $T-T_0$, это означало бы, что требуемый перегрев должен иметь порядок 1000°. Ясно, впрочем, что при таких условиях приближенное выражение (5b) для r^* как функции T становится непригодным. Заменяя его более точной формулой (5a) и переписывая последнюю в виде уравнения $\frac{T_0}{T}\ln\frac{T}{T_0}=\left(\frac{2\sigma}{rp}\right)\frac{kT_0}{\lambda}$, левая часть которого достигает максимума при $\frac{T}{T_0}\approx e=2.7$, мы видим, что этой степени перегрева жидкости соответствует минимальное значение r^*, равное в случае воды, при $p=1$ атм., $4\cdot10^{-5}$ см, т. е. отвечающее ничтожно малой скорости вскипания. Этот результат не является точным (так как он основан на предположении о независимости λ от T). Тем не менее мы можем заключить из него, что вода (а равным образом и другие жидкости) при нормальном давлении и при отсутствии каких-либо обстоятельств, облегчающих вскипание (кавитацию), не могла бы быть доведена до кипения сколько-нибудь умеренным перегреванием. Тот факт, что на самом деле совершенно незначительная степень перегрева оказывается достаточной для вскипания любой жидкости, показывает, что факторы, облегчающие это вскипание (и соответствующие ядрам конденсации в случае пересыщенного пара), должны фактически присутствовать в любой жидкости (см. следующий параграф). При отсутствии подобных факторов вскипание могло бы быть вызвано лишь путем применения больших отрицательных давлений, способных создать местные разрывы жидкости (кавитацию). Формула (4а) показывает, что для снижения критического радиуса зародышевых пузырьков до 10^{-7} см при температуре 100°C

(соответствующей $p_\infty = 10^6$ дин/см^2) необходимо применить отрицательное давление порядка 10^9 дин/см$^2 = 100$ атм., что составляет около $^1/_{10}$ максимального отрицательного давления, которое жидкость могла бы выдержать без разрыва в отсутствие гетерофазных флуктуаций.

Мы видим, таким образом, что теория конденсации пересыщенного пара и в особенности вскипания перегретой жидкости остается пустой схемой, имеющей весьма ограниченное значение для понимания действительных явлений, если не принимать во внимание факторов, облегчающих эти процессы и практически всегда имеющихся в наличии.

§ 5. Роль твердых поверхностей и посторонних коллоидных частиц в процессах кавитации и конденсации

Мы рассмотрим сначала причины, обусловливающие понижение разрывной прочности жидкостей и обеспечивающие возможность их вскипания при сравнительно незначительных перегревах.

Хорошо известно, что в кипящей жидкости пузырьки пара возникают, как правило, не в объеме жидкости, а на поверхности ограничивающих ее твердых стенок. Этот факт объясняется, очевидно, тем, что поверхностная свободная энергия жидкости по отношению к пару $\sigma_{1,0}$ гораздо больше, чем поверхностная свободная энергия ее границы с твердым телом $\sigma_{1,2}$, или, вернее, что величина

$$\Delta\sigma = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0} - \sigma_{1,2},$$

равная работе, которая должна быть затрачена на единицу площади для отрыва жидкости от твердой стенки, гораздо больше, чем $2\sigma_{1,0}$, т. е. чем работа, необходимая для отделения одной части рассматриваемой жидкости от другой вдоль той же самой площади. Эта точка зрения подтверждается тем фактом (уже упоминавшимся в гл. III, § 1), что, когда жидкая ртуть, заполняющая запаянный стеклянный сосуд, растягивается путем охлаждения (благодаря адгезии ее к стенкам сосуда и большему значению коэффициента расширения у ртути, чем у стекла), она никогда не испытывает внутреннего разрыва, но в конце концов при отрицательном давлении порядка сотни атмосфер отрывается в каком-либо особо слабом месте от стенки сосуда. Адгезия жидкости к твердой поверхности, измеряемая величиной $\Delta\sigma$, может быть снижена при наличии мономолекулярного слоя какого-либо поверхностно-активного вещества или тонкой жирной пленки, адсорбированной на этой поверхности или покрывающей ее. Подобные «загрязнения» должны быть тщательнейшим образом удалены, для того чтобы можно было обеспечить более или менее прочную адгезию жидкости к стенкам сосуда и тем самым более или менее значительную степень перегрева жидкости.

Если эти загрязнения не распределены равномерно вдоль всей поверхности, но сосредоточены в отдельных изолированных участках ее, то кави-

тация (вскипание) жидкости при ее растяжении или нагревании должна начинаться именно на этих участках, причем возникающие разрывы (не в форме пузырьков, а скорее плоских линз) могут быстро расширяться за первоначальные пределы совершенно подобно тому, как это происходит при хрупком разрушении твердых тел под влиянием сравнительно небольших растягивающих напряжений, при наличии зародышевых трещинок, постоянно расширяющихся и углубляющихся вследствие перенапряжений, концентрирующихся на их краях (Гриффитс, Иоффе).

Роль таких зародышевых трещинок могут играть не только слабые места с малым значением $\Delta\sigma$, но также и маленькие пузырьки какого-либо газа, содержащегося (в поглощенном состоянии) в самой жидкости или в стенках сосуда; подобные пузырьки возникают спонтанным образом на дне и стенках стакана с водой при продолжительном стоянии. Необходимо, впрочем, отметить, что зародышевые пузырьки должны предварительно возникнуть путем тепловых флуктуаций в таких местах стенок, которые характеризуются особенно малыми значениями величины $\Delta\sigma$.

Обозначая через θ контактный угол пузырька,[12] имеем, согласно формуле Неймана,

$$\sigma_{1,2} = \sigma_{1,0} + \sigma_{2,0}\cos\theta,$$

или, по определению $\Delta\sigma$,

$$\Delta\sigma = \sigma_{2,0}(1 - \cos\theta).$$

Отсюда видно, что при $\Delta\sigma = 0$ контактный угол обращается в нуль (совершенно плоский пузырек). Этот случай соответствует несмачиванию твердой стенки рассматриваемой жидкостью. Впрочем, несмачивание может быть еще более полным при отрицательных значениях $\Delta\sigma$. Не следует, однако, думать, что в этом случае отрыв жидкости от стенок может осуществляться помимо тепловых флуктуаций (т. е. без помощи теплового движения). В самом деле, для отрыва жидкости от стенки по кругу радиуса r необходимо затратить работу, равную сумме величины $\pi r^2 \Delta\sigma$ и свободной энергии контура возникающего пузырька $2\pi r\alpha$, где α — линейное натяжение этого контура. Последняя величина является существенно положительной, так что даже в том случае, когда $\Delta\sigma < 0$, работа образования пузырька оказывается положительной до тех пор, пока его радиус достаточно мал. Максимальное значение этой работы соответствует критическому значению радиуса, определяемому формулой $r^* = \frac{\alpha}{|\Delta\sigma|}$, и равно $\frac{\pi\alpha^2}{|\Delta\sigma|}$, где $|\Delta\sigma| = -\Delta\sigma$. Отсюда следует, что вероятность возникновения жизнеспособного пузырька сверхкритических размеров путем механизма гетерофазных флуктуаций, аналогичного тому, который был рассмотрен нами выше для случая возникновения зародышевых капель в пере-

[12] Отсчитываемый от обнаженной поверхности стенки к границе пузыря.

сыщенном паре, пропорциональна $e^{-\frac{\pi\alpha^2}{|\Delta\sigma| kT}}$. Необходимо, однако, отметить, что в том случае, когда температура T лежит ниже температуры кипения, рост возникшего пузырька более или менее быстро приостанавливается, а именно тогда, когда давление заполняющего его газа становится меньше внешнего давления.

Выделение посторонних газов, растворенных в жидкости или в стенках содержащего ее сосуда, представляет собой процесс, совершенно сходный с процессом вскипания жидкости и фактически способствующий этому вскипанию. Его связь с явлениями предкипения иллюстрируется резким возрастанием поглощения (рассеяния) ультразвуковых волн при распространении их в жидкости, содержащей большие количества растворенных газов, когда температура ее приближается к точке кипения; поглощение это обусловливается рассеянием волн на зародышевых пузырьках, возникающих в объеме жидкости на поверхности содержащихся в ней пылинок или других коллоидных частиц.

Следует заметить, что кавитация, и в особенности поверхностная кавитация, сильно облегчается мощными ультразвуковыми колебаниями, так как последние связаны с отрицательными давлениями (чередующимися с положительными) очень большой величины.

Поскольку поверхность соприкосновения жидкости с твердым телом является обычно средоточием двойного электрического слоя (диффузная сторона которого находится в жидкости), поверхностная кавитация, связанная с быстрым отделением противоположно заряженных сторон этого слоя друг от друга, должна сопровождаться появлением высоких разностей потенциала, соответствующих электрическим полям того же порядка величины ($\approx 10^7$ V/см), как и те, которые первоначально были сосредоточены у контактной поверхности. Когда толщина газовой линзы, образующейся на месте отрыва жидкости от стенок, становится в несколько раз больше длины свободного пробега электронов в наполняющем ее газе, через последний должен проскакивать разряд. Тот факт, что подобные электрические микроразряды на самом деле происходят в жидкости в результате кавитации, обусловленной мощными ультразвуковыми колебаниями, не был до сих пор установлен непосредственным экспериментом. Опыт показывает, однако, что в жидкости под влиянием ультразвуковых колебаний происходят различные химические реакции (образование атомного кислорода, перекиси водорода и т. д.), которые, согласно изложенной точке зрения, можно рассматривать как непосредственное следствие электрических разрядов в газовых пузырьках или как результат фотохимического действия ультрафиолетовых лучей, испускаемых при прохождении этих разрядов.[13]

---

[13] Эта теория была первоначально предложена мною в несколько иной форме, основанной на учете одной лишь объемной кавитации (ср.: J. Frenkel, Acta Physicochimica URSS, **12**, 317, 1940).

Роль поверхности сосуда может играть поверхность пылинок или каких-либо коллоидных частиц, обычно содержащихся в жидкости во взвешенном состоянии и требующих для своего удаления очень тщательной очистки.

Обычно принято думать, что подобные частицы могут служить ядрами для процесса вскипания по той же причине, что и в случае процесса конденсации пересыщенного пара, т. е. благодаря их относительно большим размерам [исключающим предварительную «докритическую» стадию зародышевых пузырьков или капелек (см. ниже)]. Согласно нашей точке зрения, эти размеры не играют существенной роли и эффективность коллоидных частиц в смысле облегчения процесса вскипания, или кавитации, жидкости у их поверхности определяется физико-химическими свойствами последней, и в первую очередь величиной адгезии, или «смачивания», $\Delta\sigma$.

Мы перейдем теперь к рассмотрению факторов, облегчающих конденсацию пересыщенного пара. Неправильность обычного объяснения роли пылинок и коллоидных частиц, сводящего эту роль к влиянию одних геометрических размеров, явствует хотя бы из того, что конденсация пересыщенного пара начинается, как правило, на таких частицах, а не на стенках сосуда, несмотря на то что эти стенки являются плоскими, т. е. соответствуют частицам бесконечного радиуса. Здесь опять-таки основное значение имеет величина $\Delta\sigma$. В том случае, когда она является положительной, т. е. когда жидкость смачивает повехность твердого тела (стенок сосуда или пылинок), эта поверхность сразу же покрывается адсорбированным мономолекулярным слоем газа, который затем уплотняется в тонкую жидкую пленку. Однако даже в этом случае, и притом при плоской или вогнутой поверхности, требуется некоторая степень пересыщения пара для того, чтобы пленка оказалась способной к дальнейшему неограниченному утолщению, не говоря уже о случае $\Delta\sigma < 0$, когда для образования жизнеспособной пленки требуется значительная степень пересыщения.

Это обстоятельство в грубом приближении объясняется тем, что дальность действия молекулярных сил фактически больше, чем расстояние между соседними молекулами в твердых или жидких телах, ввиду чего энергия испарения (отнесенная к одной молекуле) в случае тонкой пленки меньше, чем в случае толстой; толщина пленки h играет, таким образом, в отношении энергии испарения, а следовательно, и давления насыщенного пара, роль, аналогичную роли радиуса капелек в статистической трактовке теории Томсона, данной нами в § 1.

Количественная оценка влияния h на энергию испарения может быть получена следующим образом.

Потенциальная энергия молекулы во внешнем (поверхностном) слое тонкой пленки $U(h)$ равна энергии ее в поверхностном слое жидкости, простирающейся до бесконечности, $U(\infty)$, уменьшенной на энергию $U(\infty, h)$ по отношению к той же самой жидкости на расстоянии h от ее

поверхности. Величина $U(\infty)$ представляет собой, очевидно, нормальное значение скрытой теплоты испарения, тогда как величина $U(\infty, h)$, согласно формуле (12) предыдущей главы, может быть представлена в виде

$$U(\infty,\ h)=\frac{\gamma}{h^{\mu}}=U(\infty)\frac{\delta^{\mu}}{h^{\mu}}$$

в случае, если потенциальная энергия двух молекул обратно пропорциональна степени $\mu+3$ их взаимного расстояния. Это выражение не учитывает молекулярных сил, обусловленных присутствием твердой поверхности; ими можно заведомо пренебречь в том случае, когда последняя не смачивается жидкостью.

Мы имеем, следовательно,

$$U(h)=U_{\infty}\left(1-\frac{\delta^{\mu}}{h^{\mu}}\right). \tag{30}$$

Это выражение сходно с выражением (3) для энергии испарения (на 1 молекулу) в случае капли радиуса r

$$U_r=U_{\infty}-\frac{2\sigma v_B}{r},$$

которое может быть записано в виде

$$U_r=U_{\infty}\left(1-\frac{\delta}{r}\right),$$

так как величина $2\sigma v_B$ практически равна U_{∞}. Отсюда следует, что в случае вещества, которое в жидком состоянии не смачивает или плохо смачивает стенки сосуда или поверхность пылинок, взвешенных в его паре, конденсация последнего требует некоторой степени пересыщения, так же как и при чисто объемном механизме, рассматриваемом в теории Томсона—Фольмера; при этом отношение $\frac{\delta}{r}$ в формуле Томсона заменяется через $\left(\frac{\delta}{r}\right)^{\mu}$, где в случае лондоновских сил $\mu=3$.

Так как давление пара в состоянии статистического равновесия выражается через энергию испарения U и температуру формулой

$$p=\text{const}\cdot Te^{-\frac{U}{kT}},$$

в случае тонкой пленки давление пара оказывается повышенным по отношению к нормальному значению p_{∞}, согласно формуле

$$p_h=p_{\infty}e^{\frac{U_{\infty}\delta^{\mu}}{kTh^{\mu}}},$$

или

$$\ln \frac{p_h}{p_\infty} = \frac{U_\infty \delta^\mu}{kTh^\mu}, \tag{31}$$

аналогичной формуле Томсона (2).

Так же как и в последнем случае, равновесие между паром и пленкой оказывается неустойчивым по отношению к изменению толщины пленки; пленка, толщина которой меньше критического значения h^*, соответствующего давлению пересыщенного пара p, стремится еще более утончиться (так как скорость ее испарения α_h больше скорости конденсации пара β), тогда как более толстая пленка ($h > h^*$) стремится к дальнейшему утолщению ($\alpha_h < \beta$).

Для того чтобы учесть взаимодействие молекул жидкости (или пара) с молекулами твердого тела в случае, если поверхность последнего хорошо смачивается рассматриваемой жидкостью, нужно заменить величину $\frac{\gamma}{h^\mu}$ разностью $\frac{\gamma}{h^\mu} - \frac{\gamma'}{h^{\mu'}}$, где второй член характеризует потенциальную энергию сил, исходящих от частиц твердого тела, на расстоянии h от поверхности последнего. Выражение (30) для энергии испарения следует, таким образом, заменить более общим

$$U(h) = U_\infty \left(1 - \frac{\delta^\mu}{h^\mu} + \varepsilon \frac{\delta^{\mu'}}{h^{\mu'}}\right),$$

где ε — численный коэффициент, равный отношению энергии адсорбции молекулы жидкости (или газа) на поверхности твердого тела к энергии испарения U_∞. При $\mu' = \mu$ введение в U добавочного члена, характеризующего взаимодействие молекул жидкости с твердым телом, эквивалентно некоторому уменьшению расстояния δ, относящегося к жидкости, взятой в отдельности. Если $\varepsilon < 1$, что, очевидно, соответствует случаю хорошего смачивания, пересыщение пара в присутствии твердых стенок либо оказывается вовсе невозможным, либо же сводится к степени, соответствующей в формуле Томсона размеру жидких капель с критическим радиусом, равным радиусу пылинок, служащих ядрами конденсации.

Следует заметить, что в последнем случае, так же как и в отсутствие каких-либо ядер и пристенных эффектов, в формулу Томсона необходимо ввести поправку, учитывающую более точным образом зависимость энергии испарения от радиуса капли (выражение $4\pi r^2 \sigma$ для поверхностной свободной энергии имеет смысл для больших капель).

Нетрудно показать, что термодинамический потенциал пленки с толщиной h, отнесенный к единице площади плоской поверхности, которую она не смачивает, выражается формулой

$$\Phi_B = \frac{h}{v_B} \varphi_B - \frac{1}{(\mu - 1)} \cdot \frac{U_\infty}{v_B} \cdot \frac{\delta^\mu}{h^{\mu-1}}, \tag{32}$$

где $\frac{h}{v_B}=N_B$ представляет собой число молекул в пленке (на единицу площади), а φ_B — потенциал одной молекулы при $h=\infty$. Складывая это выражение с термодинамическим потенциалом газообразной фазы, состоящей из $N_A=N-N_B=N-\frac{h}{v_B}$ молекул (на единицу площади), получаем

$$\Delta\Phi(h)=\Phi_A+\Phi_B-\Phi_A^0=\frac{h}{v_B}(\varphi_B-\varphi_A)-\frac{1}{\mu-1}\cdot\frac{U_\infty}{v_B}\cdot\frac{\delta^\mu}{h^{\mu-1}}. \tag{32a}$$

В случае пересыщенного пара ($\varphi_B<\varphi_A$) это выражение имеет максимум при условии

$$\varphi_B-\varphi_A+U_\infty\frac{\delta^\mu}{h^\mu}=0, \tag{33}$$

которое при дифференцировании его по p при $T=\text{const}$, в связи с соотношением $v_A=\frac{kT}{p}$, приводит к уравнению, совпадающему с (31).

Ход процесса контактной конденсации пересыщенного пара на плоской поверхности может быть вкратце описан следующим образом.

Поверхность стенки сосуда покрывается пленкой жидкости различной толщины, которая неправильно меняется (флуктуирует) во времени, пока, наконец, не достигнет в каком-либо месте критического значения h^*, определяемого уравнением (33), после чего дальнейшее увеличение ее начинает происходить более или менее монотонным образом и притом в ускоренном темпе. Относительная доля всей поверхности, которая оказывается покрытой пленкой с толщиной, заключенной между h и $h+dh$, пропорциональна выражению $e^{-\frac{\Delta\Phi(h)}{kT}}dh$, где $\Delta\Phi(h)$ определяется формулой (32a); при этом скорость конденсации, идущей контактным путем (т. е. на стенке), пропорциональна минимальному значению показательного множителя, соответствующему максимальному значению $\Delta\Phi$, т. е.

$$(\Delta\Phi)_{\max}=\frac{\mu}{\mu^2-1}\cdot\frac{U_\infty}{v_B}\cdot\frac{\delta^\mu}{h^{*(\mu-1)}}.$$

Положение может несколько осложниться неустойчивостью пленок в некотором интервале толщин, через который они должны перескакивать прерывным образом. В случае маленьких пылинок и коллоидных частиц оно усложняется далее их кривизной $\frac{1}{r}$, которая является фактором, действующим в том же направлении, что и «тонкость» $\frac{1}{h}$.

В том случае, когда пылинки содержат вещества, растворимые в жидкой фазе, давление пара над зародышевыми капельками понижается в соответствии с законом Рауля, вследствие чего понижается и степень

пересыщения, необходимая для конденсации пара. В некоторых случаях это пересыщение может даже оказаться отрицательным, т. е. пар может сгущаться в туман, даже не будучи насыщенным. Это, по-видимому, имеет место в некоторых случаях при конденсации водяного пара в атмосфере, содержащей пылинки различных хорошо растворимых солей (попадающих, по-видимому, из моря).

Роль ядер конденсации водяного пара, как известно, могут также играть ионы, в особенности отрицательные. Согласно Лебу,[14] ионы не являются исходными точками при образовании зародышей жидкой фазы (как обычно предполагается), но присоединяются к этим зародышам после того, как они уже достигли некоторого размера, превращая его из докритического ($r^* > r$) в сверхкритический ($r^* < r$) и, таким образом, стабилизируя зародыши в сравнительно ранний период их развития.

Согласно старой теории Дж. Дж. Томсона, электрическую стабилизацию жидких капель в пересыщенном паре объясняли, исходя из предположения о том, что заряд их e распределяется равномерно по их поверхности. При таких условиях поверхностная энергия капли $4\pi r^2\sigma$ возрастает на величину $\frac{e^2}{2r}$, так что термодинамический потенциал системы пар (A)+жидкая капля (B) оказывается равным

$$\Phi = N_A\varphi_A + N_B\varphi_B + 4\pi r^2\sigma + \frac{e^2}{2r}. \tag{34}$$

Он достигает максимума, соответствующего неустойчивому равновесию между паром и каплей при значении радиуса, определяемом уравнением

$$\frac{\varphi_B - \varphi_A}{v_A} + \frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4} = 0, \tag{34a}$$

представляющим собой обобщение уравнения (1а). Следует отметить, что величина $\frac{e^2}{8\pi r^4} = \frac{E^2}{\sigma\pi}$ равна отрицательному давлению, обусловленному электрическим зарядом капли, так что разность $\frac{2\sigma}{r} - \frac{e^2}{8\pi r^4}$ представляет собой результирующее положительное давление.

Из (34а) следует, что электрический заряд приводит к уменьшению критического радиуса капли при данной степени пересыщения пара. Этим объясняется качественным образом тот факт, что конденсация пара облегчается при наличии ионов.

Теория Томсона была бы вполне правильной в том случае, если бы заряд капли e состоял из большого числа ионов одного и того же знака, распределенных по ее поверхности более или менее равномерным образом.

В действительности, как показал сам Томсон в своих классических опытах по конденсации пересыщенного водяного пара при наличии ионов,

[14] L. Loeb, Phys. Rev., 58, 187, 197, 1940; 60, 714, 1941.

каждая капелька содержит, как правило, всего лишь один ион. При таких условиях предположение о равномерном распределении заряда капли по ее поверхности не имеет смысла. Если, что более разумно, предположить, что ион находится в центре капли, то электрическая энергия последней, обусловленная его присутствием, выражается формулой

$$W_e = \frac{1}{8\pi} \int_a^r \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right) D^2 4\pi r^2 dr,$$

где $D = \frac{e}{r^2}$ — электрическая индукция, а a — эффективный радиус иона. Мы имеем, таким образом,

$$W_e = -\frac{e^2}{2a}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right).$$

Первый член представляет собой энергию поглощения иона жидкостью неограниченных размеров, тогда как второй член

$$\Delta W_e = \frac{e^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$

дает поправку на конечную величину радиуса капли. Его следует ввести в формулу (34) вместо $\frac{e^2}{2r}$. Вытекающая отсюда поправка, в случае воды по крайней мере, не имеет практического значения.

Более легкую конденсацию пересыщенного водяного пара на отрицательных ионах, чем на положительных, можно объяснить на основе следующего предположения. Молекулы, образующие поверхностный слой капли, ориентированы таким образом, что их отрицательные концы направлены наружу, а положительные — внутрь, образуя двойной электрический слой, потенциал которого внутри капли больше, чем снаружи, т. е. обусловливая большее сродство капель к отрицательным ионам, чем к положительным. Стабилизирующее же влияние их на капли с этой точки зрения не зависит от их знака.

§ 6. Кинетика процессов кристаллизации в расплавах и растворах

Процесс кристаллизации может происходить непосредственно из газовой фазы, или из пересыщенного жидкого раствора, или, наконец, из жидкой фазы рассматриваемого вещества в чистом виде.

Если оставить в стороне некоторые специальные особенности, связанные с правильной многогранной формой кристаллов (см. ниже), кинетика первого из этих процессов в принципе ничем не отличается от кинетики процесса конденсации, рассмотренного выше. Следует отметить, что, согласно Оствальду, молекулы пересыщенного пара сначала кон-

денсируются в капельки переохлажденной жидкости, которые затем уже закристаллизовываются. Несомненно, однако, что в ряде случаев переход из газообразной фазы в кристаллическую осуществляется непосредственным образом, а не через жидкую фазу.

Жидкий раствор данного вещества отличается от газообразной фазы присутствием молекул растворителя. Поскольку последние не принимают участия в кристаллизации растворенного вещества, влияние их сводится к затруднению перехода его из раствора в кристаллическую фазу. Это влияние может быть учтено путем умножения скорости кристаллизации, рассчитанной для газа (с той же самой концентрацией молекул), на вероятность того, что молекула растворенного вещества находится в «газоподобном состоянии», т. е. на вершине барьера, отделяющего ее исходное положение среди молекул растворителя вблизи поверхности кристалла от конечного положения на этой поверхности.

Как было показано в гл. IV, переход молекулы жидкости в такое «газоподобное» состояние является предпосылкой для ее диффузии или самодиффузии и требует некоторой активационной энергии (или свободной энергии) ΔU, которая определяет температурную зависимость коэффициента диффузии по формуле $D = Ae^{-\frac{\Delta U}{kT}}$ или вязкость растворителя (в случае разбавленных растворов) $\eta = Ce^{-\frac{\Delta U}{kT}}$.

Так как доля молекул, находящихся в подобном «активированном» состоянии, в какой либо-момент времени равна $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, можно положить

$$\beta = \beta_0 e^{-\frac{\Delta U}{kT}},$$

здесь $\beta_0 = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$, где n обозначает концентрацию молекул растворенного вещества (т. е. число их в единице объема). Приравнивая β скорости растворения кристалла, отнесенной к единице площади и времени α, получаем для n выражение

$$n = a\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}\, e^{\frac{\Delta U}{kT}}.$$

Так как значение n не должно зависеть от ΔU, определяясь величиной энергии растворения U, отсюда следует, что скорость растворения кристалла должна быть меньше скорости его испарения, при равенстве энергии растворения и энергии испарения, в том же отношении $e^{-\frac{\Delta U}{kT}} : 1$.

На самом деле, однако, энергия растворения бывает обычно значительно меньше энергии испарения, чему соответствуют относительно очень большие значения α; этим объясняется то обстоятельство, что концентра-

ция насыщенных растворов оказывается обычно во много раз больше концентрации насыщенного пара при той же температуре.

Сходные соображения можно отнести к процессу кристаллизации чистого расплава. Рост кристаллических зародышей в переохлажденной жидкости предполагает предварительное отделение молекул, оседающих на их поверхности, от молекул окружающей жидкости. Если бы последняя не соприкасалась с кристаллом, то энергия активации, необходимая для этого отделения, совпадала бы с энергией жидкости. При наличии подобного соприкосновения она должна сводиться к тому же значению ΔU, которое соответствует самодиффузии в жидкости и характеризует температурную зависимость вязкости последней. Отсюда следует, что при равенстве других условий скорость кристаллизации переохлажденной жидкости должна уменьшаться с увеличением степени переохлаждения обратно пропорционально вязкости.[15]

Таким образом, зависимость скорости кристаллизации переохлажденной жидкости от температуры должна совпадать с соответствующей зависимостью отношения числа кристаллических зародышей критических размеров N_{g^*} к вязкости η.

Пользуясь приведенными выше выражениями для N_{g^*} (в предположении, что кристаллические зародыши можно трактовать, подобно капелькам жидкости, как шарики) и η, получаем следующую формулу для зависимости скорости кристаллизации от степени переохлаждения:

$$I = \mathrm{const} \cdot e^{-\frac{1}{kT}\left\{\Delta U + \frac{4\pi\sigma}{3}\left[\frac{2v_B\sigma T}{\lambda(T_0 - T)}\right]^2\right\}}. \tag{35}$$

Так как N_{g^*} возрастает с увеличением разности $T_0 - T$, а $\frac{1}{\eta}$ убывает с понижением T, это выражение достигает максимума при некоторой определенной степени переохлаждения. Приравнивая производную I по T нулю, получаем для «оптимальной» температуры T_1, соответствующей наибольшей скорости кристаллизации, формулу

$$T_1 = T_0 \frac{1}{x}, \tag{36}$$

где x определяется уравнением

$$\frac{(x-1)^3}{x+1} = \frac{4\pi\sigma}{3\Delta U}\left(\frac{2v_B\sigma}{\lambda}\right)^2. \tag{36a}$$

При этом максимальное значение I оказывается равным

$$I_{\max} = \mathrm{const} \cdot e^{-\frac{2x}{x+1}\frac{\Delta U}{kT}}. \tag{36b}$$

---

[15] Эти соображения были высказаны мной в 1932 г. (см.: J. Frenkel, Phys. Z. Sowjetunion, 1, 498, 1932).

Если x близко к 1, то (36a) сводится к

$$x-1\equiv\frac{T_0-T_1}{T_1}=\left(\frac{32\pi}{3\Delta U}\right)^{1/3}\sigma\left(\frac{v_B}{\lambda}\right)^{2/3},$$

а (36b) — к $I=\text{const}\cdot e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$.

Полагая $\Delta U\approx\lambda$ и $\frac{\sigma v_B^{2/3}}{\mu}=2\cdot10^{-2}$, как того требует рассмотрение явлений предплавления с точки зрения теории гетерофазных флуктуаций, получаем $x-1\approx6.4\cdot10^{-2}$, т. е. при $T_0=300°$K $T_0-T\approx16°$. Эта цифра является, вообще говоря, несколько преуменьшенной, если принять во внимание, что обычно кристаллизация жидкостей ускоряется благодаря наличию разного рода загрязнений (коллоидных примесей и т. д.; см. ниже). В случае ряда жидкостей, склонных к отвердеванию без кристаллизации (стекла, смолы, глицерин и др.), оптимальная степень переохлаждения может быть очень значительной, а соответствующая ей максимальная скорость кристаллизации, наоборот, очень ничтожной. Именно этим объясняется то, что при достаточно быстром переохлаждении подобные жидкости «не успевают» закристаллизоваться. Решающим фактором является при этом, согласно формуле (36b), большая вязкость соответствующих веществ, вернее, большое значение энергии активации для самодиффузии ΔU, тогда как величина поверхностного натяжения между кристаллической и жидкой фазами $\sigma=\frac{a}{v_B^{2/3}}$ имеет, по-видимому, второстепенное значение.

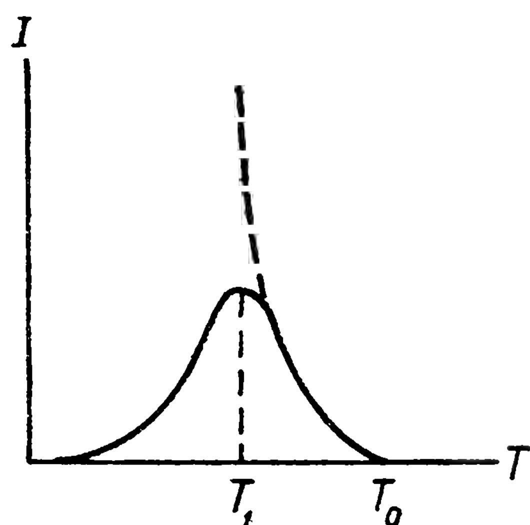


Рис. 52.

Тот факт, что скорость кристаллизации, или, точнее, скорость возникновения центров кристаллизации, при увеличении степени переохлаждения проходит через максимум (может быть представлено кривой изображенного на рис. 52 вида), был уже давно установлен экспериментально, в особенности исследованиями Таммана. Правильность приведенной выше теоретической интерпретации этой зависимости I от T была недавно проверена Г. Л. Михневичем, который показал на примере таких сильно переохлаждающихся веществ, как салол и бетол, что произведение скорости образования центров кристаллизации на вязкость жидкости при соответствующей температуре монотонно возрастает с увеличением степени переохлаждения, как показано пунктирной кривой на рис. 52.[16]

[16] Г. Л. Михневич. Канд. дисс. Одесса, 1941. В своих опытах Михневич сначала выдерживал исследуемую жидкость более или менее продолжительное время t при исследуемой температуре, а затем подогревал ее на короткое время Δt до температуры, близкой к температуре кристаллизации, для того чтобы «проявить» возникшие за время t центры (которые в течение интервала Δt очень быстро разрастались до размеров, легко видимых в микроскоп).

Следуя Тамману, скорость кристаллизации обычно характеризуют двумя различными величинами, а именно: во-первых, рассмотренной выше скоростью возникновения центров кристаллизации (т. е. «зрелых» зародышей) и, во-вторых, линейной скоростью кристаллизации, т. е. скоростью перемещения границы между закристаллизованной массой и расплавом в макроскопических условиях (например, в охлаждаемой пробирке). Последняя скорость не имеет непосредственного физического смысла, так как, вследствие выделения скрытой теплоты кристаллизации, температура близ границы кристалл—расплав остается на постоянном уровне, соответствующем обычной точке плавления, и скорость передвижения этой границы определяется в основном условиями теплоотвода; в случае же роста кристаллических зародышей температура на их границе с жидкостью может значительно отличаться от T_0 вследствие их малых размеров.

Опытное исследование кристаллизации переохлажденных жидкостей показывает, что степень переохлаждения, при которой кристаллизация начинает происходить с заметной скоростью, зависит от ряда факторов, не предусмотренных изложенной теорией. В первую очередь следует упомянуть влияние стенок сосуда, содержащего жидкость, и различных коллоидных частиц, играющих роль ядер кристаллизации, точно так же как в случае пересыщенного пара. Хорошее смачивание твердой поверхности жидкостью (расплавом) представляется в обоих случаях обязательным условием для эффективности соответствующих тел в распространении процесса кристаллизации.

Большим числом исследований [17] было показано, что кристаллизация некоторых органических жидкостей (в частности, пиперина и салола) облегчается в присутствии электрических полей (иногда также магнитных), в особенности вблизи стенок сосуда, а также в присутствии различных ионизирующих агентов. Представляется, что в обоих случаях мы имеем дело со стабилизацией ядер кристаллизации за счет связывания ионов, образовавшихся в жидкости либо перешедших в нее с твердых поверхностей (стекла и др.).

Эти контактные и электрические эффекты, вероятно, могут быть объяснены таким же образом, как и в случае процессов конденсации, с учетом модификации свойств жидкости вблизи поверхности твердого тела под действием его молекулярного поля и результирующего изменения поверхностной энтропии.

Экспериментальное исследование кристаллизации переохлажденных жидкостей показывает, что степень переохлаждения, которая может быть достигнута (т. е. для которой кристаллизация начинается с заметной скоростью), зависит от предшествующего теплового режима системы. Чем дольше выдерживалась жидкость перед охлаждением при температуре $T_2 > T_0$ и чем выше эта температура, тем более низкую температуру

[17] См., например: Г. Л. Михневич, Acta Physicochimica URSS, 12, 444, 1940.

$T_1 < T_0$ может она выдержать без кристаллизации. Это влияние «предварительного прогрева» жидкости на ее сопротивление кристаллизации (измеряемое максимальной достижимой степенью переохлаждения) может быть сведено в принципе к деструкции (т. е. расплавлению) различных чужеродных частиц с более высокой температурой плавления ($\leqslant T_2$), которые, если бы они оставались интактными, могли явиться ядрами кристаллизации для основного вещества. После растворения в последнем (при температуре T_2) они могут, конечно, регенерировать при охлаждении раствора. Представляется вероятным, однако, что кристаллизация таких примесей требует более высоких степеней переохлаждения. Если это так, то их присутствие в молекулярно-дисперсном состоянии уже не будет более облегчать кристаллизацию основного вещества при охлаждении его ниже стандартной точки кристаллизации T_0. Эта точка зрения подтверждается интересным явлением «памяти», наблюдающимся при некоторых не вполне установленных условиях, если система повторно плавится и кристаллизуется, а именно: при некоторых невыясненных обстоятельствах образующиеся при повторных охлаждениях кристаллы сохраняют, по крайней мере в некоторых местах около стенок содержащего жидкость тигля, одну и ту же ориентацию, как бы «помня» о той ориентации, которую они имели при предыдущем затвердевании жидкости. Это явление «памяти» объясняется, по-видимому, наличием на поверхности стенок связанных с ними тугоплавких пылинок (быть может, того же вещества, из которого состоит и стенка), которые служат центрами кристаллизации, обусловливая неизменную ориентацию образующихся на них кристаллов.

Не исключена, однако, возможность того, что роль этих центров кристаллизации играют кристаллики самого исследуемого вещества, не успевающие растаять при прогреве жидкости, если прогрев ведется при температуре, близкой к температуре плавления, и притом не слишком продолжительное время. Во всяком случае несомненно, что закономерно возобновляющаяся ориентация кристаллов, образующихся на крупинках постороннего вещества, может иметь место лишь в случае, если эти крупинки остаются покрытыми хотя бы тонким адсорбированным слоем рассматриваемого вещества, сохраняющим устойчивость выше температуры плавления.[18]

Лучшее понимание явления «кристаллизационной памяти» требует более глубокого проникновения в характерные особенности кинетики кристаллизации и роль, которую играет в этом процессе поверхность твердых тел, находящихся в контакте с жидкостью.

Эти характерные особенности процесса кристаллизации, которые резко отличают его от процесса конденсации пара в жидкость, сопряжены с тем фактом, что кристаллы в отличие от жидкостей имеют правильную внешнюю форму, характеризуемую развитием определенных плоских

---

[18] См.: V. I. Danilow, W. Neumark, Phys. Z. Sowjetunion, **12**, 313, 1937.

граней, именно тех, которым соответствуют наименьшие значения поверхностной энергии, или, вернее, поверхностного натяжения. Если форма кристаллического зародыша остается неизменной при его росте, то становится совершенно непонятным на первый взгляд, чем может обусловливаться изменение равновесной температуры плавления при изменении его размеров. Напомним, что в случае равновесия между пересыщенным паром и зародышевой каплей жидкости оно может быть сведено к изменению скрытой теплоты испарения на одну молекулу при изменении кривизны капли [ср. вывод формулы (3а)]. Рассматривая переход из газообразного состояния не в жидкое, а непосредственно в кристаллическое, можно и в этом случае свести изменение равновесной температуры при заданном давлении или, что несколько проще, изменение равновесного давления при заданной температуре к уменьшению скрытой теплоты испарения кристаллика (отнесенной к одной частице) при уменьшении его размеров. Поскольку, однако, форма кристаллика остается неизменной и грани его плоскими, уменьшение энергии испарения должно быть отнесено за счет относительного увеличения числа частиц, занимающих особо невыгодные положения (т. е. требующих аномально малую энергию для своего отрыва от поверхности кристалла), а именно для частиц, образующих ребра кристалла и его вершины.

Для иллюстрации этих соотношений рассмотрим кристалл кубической формы, состоящий из кубических частиц, связанных друг с другом своими гранями. Обозначим энергию, которую нужно затратить для того, чтобы отделить две подобные кубические частицы друг от друга, через U_1. В таком случае для удаления какой-либо частицы из недр кристалла, где она связана с шестью соседями, требуется энергия $6U_1$. Если не считаться с особым положением поверхностных атомов, то полная энергия кристалла (по отношению к пару) может быть получена умножением половины этой величины, взятой со знаком минус, на общее число частиц. Таким образом, энергия испарения, отнесенная к одной частице, U_0, оказывается равной $3U_1$. Этот результат верен, однако, лишь в предельном случае кристалла бесконечно больших размеров. В случае кристалла кубической формы, сложенного из $N=G^3$ элементарных кубиков, мы должны считаться с наличием частиц, находящихся в наружных положениях, а именно на поверхности его 6 граней, на 12 ребрах и в 8 вершинах.

Общее число этих наружных частиц равно, очевидно, $G^3-(G-2)^3$ (так как образованный ими поверхностный слой ограничивает куб с ребром, на 2 единицы меньшим, чем весь рассматриваемый куб). Из этого числа $6(G-2)^2$ частиц образуют 6 граней (исходного) куба, не принадлежа ни к его ребрам, ни к вершинам; $12(G-2)$ частиц образуют ребра, не принадлежа к вершинам, и, наконец, 8 частиц расположены в вершинах.

Последние частицы имеют лишь по 3 соседа; частицы, расположенные вдоль ребер, — по 4 соседа; остальные частицы, входящие в состав граней, имеют по 5 соседей.

Таким образом, полная энергия кристалла оказывается равной

$$W_N = -\frac{6}{2} U_1 (G-2)^3 - \frac{5}{2} U_1 6 (G-2)^2 - \frac{4}{2} U_1 12 (G-2) - \frac{3}{2} U_1 8,$$

т. е.

$$W_N = -3 (G^3 - G^2) U_1 \equiv -3 (N - N^{2/3}) U_1.$$

Если бы форма кристалла оставалась неизменной при его испарении, то энергия испарения, отнесенная к одной частице, равнялась бы

$$U_N = -\frac{dW_N}{dN} = 3U_1 - 2\frac{U_1}{N^{1/3}} = U_\infty - \frac{2}{3} \cdot \frac{U_\infty}{N^{1/3}},$$

что соответствовало бы увеличению давления насыщенного пара в отношении

$$\frac{p_N}{p_\infty} = e^{\frac{2}{3}\frac{U_\infty}{3kTN^{1/3}}}.$$

В действительности, однако, испарение кристалла должно сопровождаться хотя бы временным отклонением от идеально правильной кубической формы, рассмотренной выше. При этом энергия испарения отдельных частиц должна колебаться в пределах от максимального значения $5U_1$ для частицы, входящей в состав вполне сложившейся грани, до U_1 для частицы, не имеющей боковых соседей в пределах поверхностного слоя. Коссель впервые учел это обстоятельство в кинетике процессов образования кристаллов (путем кристаллизации из пара, раствора или расплава) и их исчезновения (путем испарения, растворения или плавления).[19] Оно приводит к тому, что процессы обоих типов протекают не равномерно, а более или менее резко выраженными рывками. Так, например, в случае испарения кристалла прежде всего должны срываться частицы, расположенные на вершинах, за ними должны следовать, как правило, частицы, образующие ребра. После этого процесс испарения может принять более или менее стационарный характер, распространяясь последовательно вдоль соседних параллельных рядов частиц на каждой (ущербленной) грани. В этом смысле его можно уподобить процессу, обратному писанию книги (т. е. последовательному прибавлению новых букв на каждой строчке, новых строчек на каждой странице и переходу к новой, чистой странице по заполнении предыдущей). Этот процесс писания книги представляет собой точное воспроизведение процесса конденсации частиц на растущем кристалле (точнее, процесс конденсации или кристаллизации может быть уподоблен одновременному писанию нескольких книг, соответствующих разным граням кристалла).

Схема Косселя изображена на рис. 53, представляющем фазу квазистационарного периода процесса кристаллизации или испарения (плавле-

[19] W. Kossel, Ann. Phys., **21**, 457, 1934.

ния, растворения). Частица, являющаяся первым кандидатом на испарение, помечена крестиком. Поскольку у нее всего три соседа, энергия ее испарения в точности равна $3U_1$, т. е. средней энергии испарения кристалла неограниченных размеров. Последняя частица каждого ряда характеризуется энергией испарения U_1.

Среднее время жизни адсорбированной частицы $\tau = \tau_0 e^{\frac{W}{kT}}$, где τ_0 — период ее свободных колебаний на поверхности адсорбента, а W — энергия адсорбции, т. е. работа, требующаяся для удаления адсорбированной частицы. Обратное значение τ может быть определено как вероятность испарения адсорбированной частицы в единицу времени. Соответствующая вероятность для одной из частиц, составляющих поверхностный слой кристалла, может быть выражена формулой того же типа

$$\alpha = \nu_0 e^{-\frac{W}{kT}},$$

где $\nu_0 = \frac{1}{\tau_0}$. Таким образом, эта вероятность гораздо больше для последнего атома грани или ряда, чем для первого (даже если он занимал угловое положение).

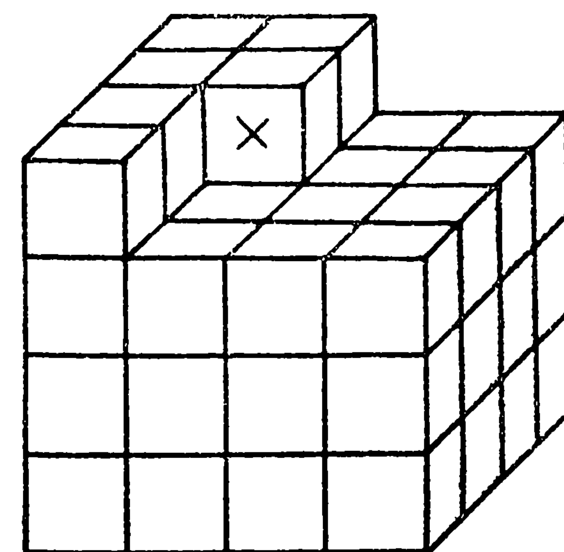


Рис. 53.

Это обстоятельство должно привести к ускорению процесса испарения в направлении конца каждого субцикла (состоящего в испарении ряда частиц) и к паузе перед началом каждого нового цикла. Оно должно, однако, оказывать более выраженное влияние на обратный процесс кристаллизации.

После завершения нового слоя частиц на одной из граней кристалла должна последовать некоторая, возможно длительная, пауза, обусловленная тем фактом, что частицы, начинающие застройку следующего слоя, оказываются в невыгодных условиях, будучи, как правило, изолированными, т. е. лишенными каких-либо боковых соседей и лишь слабо связанными с «основанием» ($W = U_1$). В результате бо́льшая часть из них будет вновь испаряться, не давая начала новому слою. Последний должен начать застраиваться лишь в тех сравнительно редких случаях, когда в течение короткого времени жизни $\tau_2 = \tau_0 e^{\frac{U_1}{kT}}$ изолированной частицы, расположенной поверх завершенного слоя, рядом с ней встает другая частица, перешедшая из газовой (или жидкой) фазы или «подоспевшая на помощь» в результате поверхностной диффузии. Каждый компонент образованного таким образом дублета обладает временем жизни порядка $\tau_2 = \tau_0 e^{\frac{2U_1}{kT}}$, т. е. намного бо́льшим при обычных условиях, нежели изолированный атом, и соответственно каждая из этих частиц имеет несравненно больше шансов на превращение в новую поверхностную

колонию. Мы видим, таким образом, что новый слой частиц может начать расти на поверхности предыдущего только после того, как в результате соответствующей флуктуации возникла где-нибудь зародышевая колония, состоящая из двух, трех или более частиц. Кинетика этого процесса в сущности аналогична кинетике адсорбции монослоя частиц на поверхности чужеродного тела, которая была рассмотрена автором в 1924 г. в связи с экспериментальным исследованием явления «критической температуры конденсации» методом «дублетов».[20] Метод состоял в расчете числа дублетов, соответствующих заданному полному числу адсорбированных частиц при беспорядочном распределении последних и в предположении, что эти дублеты могут дать начало устойчивым «колониям» больших размеров.

Аналогичные результаты могут быть получены более строгим образом, если приложить к рассматриваемой проблеме метод гетерофазных флуктуаций, рассматривая изолированные частицы, адсорбированные на завершенном слое, как двухмерную газовую фазу, тогда как дублеты, триплеты и бóльшие группы частиц, занимающих соседние участки, т. е. образующие компактную колонию, рассматриваются как зародыши конденсированной фазы (B).

Концентрация изолированных частиц, т. е. их число на единицу поверхности n', может быть рассчитана как функция их объемной концентрации в паре n и температуры, согласно формуле

$$n' = n\delta e^{\frac{U_1}{kT}}, \tag{37}$$

где n — концентрация их в объеме трехмерного газа, пара или раствора, а $\delta = \sqrt{\frac{kT}{2\pi f}}$ (ср. § 1, гл. I). Что же касается числа плоских комплексов («зародышей»), состоящих из g атомов, то оно может быть определено по общей формуле

$$n'_g \approx n' e^{-\frac{\Delta\Phi'_g}{kT}}, \tag{37a}$$

где $\Delta\Phi'_g$ — увеличение термодинамического потенциала, связанное с образованием соответствующего комплекса. Если приписывать всем этим комплексам одну и ту же форму, то, рассуждая совершенно таким же образом, как и в трехмерном случае, мы получим

$$\Delta\Phi'_g = -(\varphi'_A - \varphi'_B)\, g + \alpha' g^{1/2}, \tag{37b}$$

где φ'_A и φ'_B — потенциалы газоподобного и компактного плоского слоя бесконечных размеров (отнесенные к одному атому), а α' — коэффициент, определяющий «линейное натяжение» σ' вдоль границы плоского зародыша, т. е. свободную энергию этой границы, отнесенную к единице

[20] J. Frenkel, Z. Phys., 26, 117, 1924.

длины. Приписывая зародышу форму диска с радиусом r, можно положить

$$\alpha' g^{1/2} = 2\pi r \sigma',$$

здесь

$$g = \frac{\pi r^2}{\omega_B},$$

где ω_B — площадь, приходящаяся на один атом в компактном слое. Таким образом,

$$\alpha' = 2\sqrt{\pi\omega_B}\,\sigma'.$$

При устойчивом равновесии между кристаллом (безграничных размеров) и окружающей трехмерной фазой (паром, расплавом) потенциалы φ_A' и φ_B' должны быть равны друг другу. При неустойчивом равновесии между плоским зародышем и окружающей плоской же газоподобной фазой выражение (37b) достигает максимального значения

$$\Delta\Phi'_{\max} = \frac{1}{2}\alpha' g^{*1/2} \tag{38}$$

при

$$g^* = \left(\frac{1}{2}\frac{\alpha'}{\varphi_A' - \varphi_B'}\right)^2. \tag{38a}$$

В случае малых отклонений от устойчивого равновесия, соответствующего $g^* = \infty$, можно положить

$$\varphi_A' - \varphi_B' = \frac{\lambda'}{T}(T_0 - T), \tag{39}$$

где T_0 — температура равновесия (при заданном давлении p), а λ' — скрытая теплота плоской конденсации, или

$$\varphi_A' - \varphi_B' = (\omega_A - \omega_B)(p - p_0') = (\omega_A - \omega_B)(\sigma_0 - \sigma). \tag{39a}$$

Здесь $\sigma = -p$ обозначает поверхностное натяжение, а $\sigma_0 = -p_0'$ — его равновесное значение (при заданной температуре T_0). Для определения скорости образования компактного одноатомного слоя (поверх предыдущего) необходимо умножить выражение (37a), при $g = g^*$, на скорость роста плоского зародыша путем «конденсации» плоского газа; так как этот процесс связан с некоторой энергией активации W', характеризующей диффузию частиц этого газа на рассматриваемой поверхности, искомая скорость плоской конденсации (или кристаллизации) как функция степени переохлаждения $T_0 - T$ определяется формулой

$$I' = \text{const} \cdot e^{-\frac{1}{kT}\left(W' + \Delta\Phi'_{g^*}\right)},$$

т. е.

$$I' = \mathrm{const} \cdot e^{-\frac{1}{kT}\left[W' + \frac{1}{4}\frac{\sigma'^2 T}{\lambda'(T_0 - T)}\right]}. \tag{40}$$

Так же как в рассмотренном выше случае непосредственного роста трехмерных зародышей, это выражение достигает максимума при оптимальной степени переохлаждения, определяемой уравнением

$$\frac{T_0 - T}{T_0} = \frac{\sigma'}{2\sqrt{k\lambda' W'}}. \tag{40a}$$

Изложенная теория полностью решает вопрос о кинетике плоской конденсации адсорбированных частиц, образующих двухмерный пересыщенный пар на поверхности адсорбента. При применении ее к росту кристаллов из пара, раствора или расплава необходимо учесть ряд дальнейших осложнений, связанных с линейными эффектами, с одной стороны, и с пространственными — с другой. Первые сводятся к тому, что плоские зародыши на поверхности растущих граней кристалла должны иметь правильные многоугольные очертания, подобно тому как весь кристалл имеет правильное строение. При этом рост этих плоских кристалликов может происходить путем образования линейных зародышей на ограничивающем их контуре. Кинетика этого «линейного» роста определяется совершенно аналогично рассмотренной выше кинетике плоского и пространственного зарождения, так что на этом вопросе мы не будем останавливаться подробнее.

Процесс роста кристалла осложняется в указанном выше смысле, т. е. за счет образования поверхностных и линейных зародышей, после того как они достигли достаточно большого размера — в двух измерениях по крайней мере. Рассматривая з а р о д ы ш и кристаллической фазы, возникающие внутри жидкой фазы, можно не принимать во внимание линейных и поверхностных эффектов, поскольку речь идет о зародышах, превышающих критический размер, т. е. способных к дальнейшему росту и развитию и возникающих в единицу времени.

Такие эффекты могут, однако, влиять на линейную скорость кристаллизации, рассмотренную в опытах Таммана и определяющую форму, принимаемую свободно растущими кристаллами. Эта форма обычно совершенно отлична от той, которая определяется условиями термодинамического равновесия (минимум поверхностной свободной энергии для заданного значения), так как скорость роста граней в направлении, перпендикулярном их поверхности, является функцией не только их поверхностной свободной энергии, но и энергии активации $\Delta U'$, связанной с поверхностной диффузией частиц, оказывающихся «пионерами» при образовании нового слоя поверх предыдущего (и также, до некоторой степени, линейного натяжения σ' на граничной линии компактных «пионерских поселений»).

Поверхностные эффекты должны играть особенно существенную роль в кинетике кристаллизации в том случае, когда эта кристаллизация начинается не внутри жидкости, а на стенках содержащего ее сосуда или на поверхности посторонних частиц, взвешенных в ней (как бывает обычно). Степень переохлаждения, необходимая для достаточно быстрой кристаллизации, должна в этом случае существенным образом зависеть от разницы между удельной свободной энергией (т. е. поверхностного натяжения) жидкости и кристаллической фазы по отношению к твердым поверхностям, с которыми они соприкасаются.

С интересным примером поверхностных эффектов мы встречаемся в противоположном случае п л а в л е н и я кристалла. Хорошо известно, что в обычных условиях перегрев последних, аналогичный перегреву жидкости, невозможен. Эта особенность связана с тем обстоятельством, что плавление кристалла, находящегося при одинаковой температуре по всему его объему, всегда начинается с его поверхности. Роль последней должна, следовательно, заключаться в снижении до нуля энергии активации, необходимой для образования поверхностного зародыша, т. е. тонкой жидкой пленки. Этот результат непосредственно вытекает из того, что свободная энергия (поверхностное натяжение) жидкости значительно меньше, чем у любой грани кристалла, и что поверхностное натяжение между обеими фазами чрезвычайно мало.

Если кристалл нагревается изнутри, оставаясь холодным снаружи, то его внутренняя температура, как показал С. Э. Хайкин, может значительно превысить равновесную температуру плавления без того, чтобы последнее началось.[21] Отсюда следует, что при отсутствии поверхностных эффектов жидкая фаза должна возникать внутри кристалла совершенно таким же образом, каким кристаллическая фаза возникает внутри жидкой, т. е. путем образования трехмерных зародышей. Следует отметить, что в случае плавления эти зародыши должны иметь форму таких же многогранников, как и в случае кристаллизации, с той лишь разницей, что жидкость должна находиться внутри них, а не снаружи. Подобные области можно было бы назвать «отрицательными кристаллами». На опыте существование их до сих пор не было установлено.

---

[21] С. Э. Х а й к и н, ДАН СССР, 23, 31, 1939.

Глава восьмая

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

§ 1. Антагонизм внутренних и внешних связей

Исследование механизма взаимодействия между атомами, молекулами и другими элементарными системами обнаруживает один весьма простой и общий факт. А именно: установление связи между подобными системами сопровождается ослаблением связи между образующими их более простыми частицами. Это укрепление внешних связей за счет внутренних приводит во многих случаях к полной диссоциации единиц высшего порядка, из которых состоит рассматриваемое вещество в газообразном состоянии, на единицы низшего порядка при переходе его в конденсированное, т. е. жидкое или твердое, состояние.

Крайние случаи антагонизма внутренних и внешних связей могут быть иллюстрированы двумя примерами, а именно конденсацией металлических паров или паров какого-либо солеобразного вещества вроде NaCl, молекулы которого состоят из противоположных ионов. В первом случае связь между атомами осуществляется путем взаимодействия между электронами и положительными зарядами, из которых они состоят, и приводит к полной ионизации атомов при их соединении в жидкий или твердый агрегат. «Самоионизация» пара при его конденсации обнаруживается в проявлении электропроводности у образующегося конденсата (металлические пары являются, как известно, изоляторами). Электропроводность жидкого или твердого металла объясняется наличием в нем «свободных электронов», т. е. электронов, способных свободно перемещаться по всему объему металла. Эта «свобода» очень далека, однако, от той полной свободы, которой обладают электроны, образующиеся при ионизации металлического пара под влиянием какого-либо внешнего воздействия; ликвидация связи электронов с индивидуальными атомами осуществляется путем их «коллективизации», при которой каждый электрон связан со всем коллективом атомов и осуществляет связь между ними. В жидком или твердом металле нет обособленных атомов; он состоит из положительных ионов, плавающих в отрицательной жидкости, образованной коллективизированными электронами.

Аналогичным образом обстоит дело при конденсации пара NaCl в расплавленную или твердую соль. При этом отдельные молекулы теряют

свою обособленность, разрывая друг друга на ионы; в результате этой «самодиссоциации» образуется система, в которой каждый положительный ион связан с окружающими его отрицательными, а каждый отрицательный — с окружающими его положительными.

В тех случаях, когда конденсация пара не приводит к самоионизации атомов или самодиссоциации молекул, она обязательно сопровождается их «расслаблением», т. е. ослаблением связи между положительными ионами и электронами или же между противоположными ионами, атомами или радикалами, из которых состоят молекулы.

Так, например, при кристаллизации паров серы, селена, а также множества металлических окислов и сульфидов (Cu_2O и т. д.) образуются электронные полупроводники, характеризующиеся сравнительно легкой отделяемостью электронов, т. е. значительным уменьшением энергии ионизации атомов (при условии, что освобождаемый электрон сохраняет связь со всем «коллективом», как это имеет место при внутреннем фотоэффекте). Аналогичным образом при конденсации паров галоидоводородных соединений происходит взаимное расслабление молекул, непосредственно обусловленное их взаимодействием друг с другом. Так, например, каждая молекула H^+Cl^-, ориентируясь в направлении локального электрического поля F, создаваемого окружающими молекулами, должна испытывать более или менее значительное растяжение, связанное с некоторым уменьшением работы ее диссоциации (т. е. разрыва на ионы H^+ и Cl^- при условии, что эти ионы остаются в «коллективе», а не удаляются из него наружу). Это растяжение должно проявляться, во-первых, в увеличении дипольного момента молекул на величину $\Delta p = \alpha F$, где α — их поляризуемость (куда входит, помимо ионной, также и электронная часть). Во-вторых, оно должно проявляться в уменьшении частоты внутримолекулярных колебаний ионов в молекулах на некоторую величину, также в первом приближении пропорциональную напряженности локального поля F, являющегося мерой той части энергии связи между молекулами, которая соответствует их дипольному взаимодействию. Это уменьшение частоты ν может быть вычислено, если известен коэффициент ангармоничности g в формуле

$$\Delta U = \frac{1}{2} fx^2 - \frac{1}{3} gx^3,$$

определяющей зависимость потенциальной энергии молекулы от изменения ее длины x.

Коэффициент f определяет поляризуемость молекулы по формуле $\alpha = \frac{e^2}{f}$ и связан с нормальной частотой ее колебаний соотношением $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{m}}$, где m — приведенная масса обоих атомов.

Под влиянием растягивающей силы eF, обусловленной локальным полем, частота колебаний принимает меньшее значение

$$\nu' = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f - 2g\xi_0}{m}} \approx \nu_0\left(1 - \frac{g\xi_0}{f}\right),$$

где $\xi_0 = \frac{eF}{f}$ [ср. формулу (20), гл. III], так что

$$-\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \frac{geF}{f^2}.$$

Уменьшение частоты собственных колебаний молекулы может обнаруживаться оптически по смещению линий в инфракрасном спектре поглощения или испускания при конденсации соответствующего пара (в сторону возрастания длины волны) или же по аналогичному смещению частот, наблюдаемых в рамановском спектре (комбинационного рассеяния света). Такого рода смещения, и притом именно в длинноволновую сторону, наблюдаются в случае всех дипольных веществ если не для всех рамановских линий, то по крайней мере для некоторых. В табл. 10 приведены соответствующие данные для трех веществ.[1]

Таблица 10

Вещество	ν (газ)	ν (жидкость)	ν (кристалл)
H_2O	3650	3216; 3435	3090; 3135
NH_3	3334	3300	3203
HCl	2886	2800	—

Совершенно сходные эффекты «взаимного расслабления» должны наблюдаться в случае неполярных молекул, но в менее резко выраженной форме, поскольку взаимодействие между гомополярными молекулами, обусловленное одними лишь дисперсионными ван-дер-ваальсовскими силами, является более слабым в полном соответствии с общим принципом антагонизма внутренних и внешних связей. Во многих случаях эти эффекты фактически наблюдались при сопоставлении рамановских спектров соответствующих веществ в газообразном и жидком (или твердом) состоянии.

До сих пор мы ограничивались рассмотрением взаимного расслабления одинаковых частиц (атомов, молекул) при их соединении в конден-

[1] Частоты приведены в волновых числах. См.: G. Breit und E. O. Solant, Phys. Rev., 36, 871, 1930; W. Buchheim, Phys. Rev., 36, 694, 1935, и в особенности — I. R. Nielsen and N. E. Ward, J. Chem. Phys., 10, 81, 1942.

сированное (жидкое или твердое) тело. Совершенно сходные результаты получаются при взаимодействии различных частиц в случае, например, растворения одного вещества в другом. Наиболее резким и общеизвестным примером подобного расслабления растворенных частиц под влиянием их взаимодействия с частицами растворителя является электролитическая диссоциация различных гетерополярных (ионных) соединений при растворении их в воде или какой-либо другой среде с высокой диэлектрической постоянной. Уменьшение энергии диссоциации, обусловленное этим взаимодействием, бывает столь значительным (благодаря, в особенности, гидратации образующихся ионов), что в случае так называемых сильных электролитов наблюдается практически полная диссоциация при комнатных температурах.

Аналогичный эффект резкого снижения энергии ионизации атомов щелочных металлов наблюдается при растворении последних в жидком аммиаке. Растворы эти при высокой концентрации растворенного металла обладают, как известно, металлической проводимостью, чрезвычайно быстро, почти по экспоненциальному закону, возрастающей с повышением концентрации. Совершенно сходные явления, объясняемые той же причиной, т. е. ослаблением внутренних связей при образовании внешних, наблюдаются в случае многих твердых растворов (электронные полупроводники со значительным содержанием примесей), а также растворов окислов щелочных металлов в стеклах (см. ниже).

Расслабление атомов и молекул под влиянием их взаимодействия с другими сходными или несходными частицами наблюдается не только при полном окружении их этими частицами, т. е. погружении в образованную последними жидкость или твердое тело, но и при адсорбции их на поверхности подобного тела. На этом антагонизме между внутримолекулярными и адсорбционными связями основываются явления гетерогенного, или контактного, катализа. Совершенно очевидно, что хорошими катализаторами могут при этом служить только такие тела, которые способны прочно адсорбировать соответствующие молекулы. Такая прочная адсорбция обычно сопровождается диссоциацией последних на отдельные атомы или радикалы, связанные с поверхностью химическими силами («хемисорбция»). Впрочем, каталитическое действие поверхности адсорбента бывает обычно обусловлено не уменьшением энергии диссоциации адсорбированных частиц, а параллельным эффектом понижения энергии активации, необходимой для реагирования с адсорбированными молекулами другого сорта.

Следует заметить, что сам факт существования энергии активации, или, вернее, тот факт, что эта энергия оказывается меньше, чем энергия диссоциации соответствующих молекул, представляет собой частный случай рассматриваемого нами общего принципа — антагонизма внутренних и внешних связей. В самом деле, в случае химических реакций простейшего типа



$$AB + C \rightarrow A + BC$$

энергия активации E_1, необходимая для отделения B от A, оказывается пониженной по сравнению с энергией диссоциации $AB \to A+B$ вследствие присутствия в непосредственной близости атома C. Другими словами, атом B начинает связываться с C, еще не оторвавшись полностью от A. Это обстоятельство описывается теорией Полани, Эйринга и других с помощью представления об активированном комплексе ABC, образуемом всеми участвующими в реакции атомами в конфигурации, соответствующей максимальному увеличению потенциальной энергии на величину E_1 по сравнению с исходной конфигурацией $AB+C$ и на величину E_2 по сравнению с конечной $A+BC$ (E_2 представляет собой энергию активации для обратной реакции $CB+A \to C+BA$; разность E_1-E_2 равна скрытой теплоте реакции).

По той же самой активационной схеме происходит, как мы видели в гл. IV, перемещение (самодиффузия) атомов и молекул в жидкостях и твердых телах.

§ 2. Самодиссоциация растворенных веществ

Мы рассмотрим теперь несколько более количественным образом изложенные в предыдущем параграфе представления для простейшего частного случая, именно для электролитической диссоциации в зависимости от концентрации растворенного вещества AB (или A^+B^-); молекулы растворителя мы будем обозначать через C. Как уже отмечалось выше, хорошими растворителями, способными сильно понижать энергию диссоциации, являются полярные вещества, молекулы которых C обладают значительными дипольными моментами, чему соответствуют высокие значения диэлектрической постоянной образуемой ими жидкости.

В этом типичном случае степень диссоциации, как известно, уменьшается с увеличением концентрации растворенного вещества согласно закону разбавления Оствальда, который представляет собой частный случай закона действующих масс, выражаемого уравнением (8) предыдущей главы при $g=2$.

Полагая $N_1=xN$, где x — степень диссоциации, а $N=N_1+N_2$ — общее число молекул AB как диссоциированных, так и недиссоциированных, получаем

$$\frac{x^2}{1-x}=\frac{1}{N}\cdot\frac{Z_1^2}{Z_2}=A\frac{V}{N}e^{-\frac{U}{kT}},$$

т. е.

$$\frac{x^2}{1-x}=\frac{A}{n}e^{-\frac{U}{kT}}, \tag{1}$$

где коэффициент A — практически постоянная величина, не зависящая

ни от объема $V\left(\text{или концентрации } n=\frac{N}{V}\right)$, ни от температуры,[2] а U — энергия диссоциации молекул AB в жидкости C. При учете взаимодействия между диссоциированными ионами необходимо включить в U свободную энергию ψ одного из ионов по отношению к окружающей его ионной атмосфере; в случае малых концентраций, согласно теории Дебая—Хюккеля,

$$\psi = -\frac{2e^2}{3\delta},$$

где

$$\delta = \sqrt{\frac{\varepsilon kT}{8\pi e^2 nx}} -$$

эффективный радиус ионной атмосферы.

Обозначая через U_0 то значение U, которое соответствует отсутствию диссоциации, получаем, следовательно,

$$U = U_0 - \alpha\sqrt{nx}, \tag{1a}$$

где

$$\alpha = \frac{2}{3}e^3\sqrt{\frac{8\pi}{\varepsilon kT}}.$$

Уменьшение энергии диссоциации, обусловленное кулоновскими силами притяжения между диссоциированными ионами, обычно характеризуется умножением их концентрации $\frac{N_2}{V}$ на соответствующий коэффициент активности. Это уменьшение можно рассматривать как частный случай антагонизма внутренних и внешних связей в несколько, впрочем, усложненной форме, так как расслабление недиссоциированных молекул обусловливается в рассматриваемом случае не их взаимодействием друг с другом, а взаимодействием продуктов их диссоциации.

При подстановке (1a) в (1) получаем для зависимости степени диссоциации от общей концентрации n при заданной температуре уравнение

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{c}{n}e^{\beta\sqrt{nx}} \left(\beta = \frac{\alpha}{kT}\right). \tag{1b}$$

---

[2] По порядку величины $A = \frac{1}{v}$, где v — объем, занимаемый одним из ионов (A) при движении относительно другого (B) в молекуле (AB),

$$v = 4\pi r^2\sqrt{\frac{2\pi kT}{f}}.$$

Нетрудно видеть, что в уравнении (1b) показательный множитель, учитывающий влияние взаимодействия ионов друг с другом на степень диссоциации, при малых концентрациях n или же при больших концентрациях, но малых x близок к 1 и, следовательно, почти не изменяет того значения x, которое получается без учета этого взаимодействия.[3]

Значительно более интересное и существенное влияние оказывает концентрация раствора на степень диссоциации в нетипических, или «аномальных», случаях, когда молекулы растворителя ввиду, например, малости их дипольных моментов или больших размеров не могут вызвать значительного расслабления молекул растворенного вещества. В этом случае существенную роль может приобрести взаимодействие молекул растворенного вещества друг с другом.

Прямое вычисление энергии диссоциации U с учетом этого взаимодействия как функции концентрации n представляет большие затруднения. Приближенное решение этой задачи можно, однако, получить совершенно элементарным образом, исходя из рассмотрения диэлектрической постоянной раствора ε.

Согласно правилу Вальдена, степень диссоциации одного и того же вещества в различных растворителях тем больше, чем больше диэлектрическая постоянная этих растворителей. Весьма упрощенное объяснение этого соотношения основано на применении к взаимодействию ионов в молекуле A^+B^- закона Кулона в макроскопической форме, соответствующей большим значениям расстояния ионов друг от друга. В этом случае энергия связи выражается формулой

$$U = \frac{e^2}{\varepsilon r} = \frac{\text{const}}{\varepsilon},$$

т. е. оказывается обратно пропорциональной диэлектрической постоянной.

Если диэлектрическая постоянная чистого растворителя ε_0 велика (как это имеет место, например, в случае водных или спиртовых растворов электролитов), то при не очень больших концентрациях растворенного вещества она может быть отождествлена с результирующей диэлектрической постоянной раствора ε.

В том случае, однако, когда ε_0 невелика (порядка нескольких единиц), это различие может оказаться весьма существенным, особенно для таких растворенных веществ, молекулы которых обладают большими электрическими моментами.

---

[3] Полагая $x \ll 1$ и вводя обозначение $\sqrt{nx} = y$, можно переписать уравнение (1b) в виде $x = \frac{c}{y^2} e^{\beta y}$. Отсюда вытекает существование некоторого максимального значения $x = \frac{\beta^2 c e^2}{4}$ при $y = \frac{2}{\beta}$, т. е. $nx = \frac{\varepsilon}{8\pi}\left(\frac{kT}{e}\right)^3 \approx 10^{16}$ при комнатной температуре.

Полагая

$$U = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon} U_0 \tag{2}$$

и принимая во внимание, что ε может довольно быстро возрастать с увеличением n, видим, что степень диссоциации должна в рассматриваемом случае расти с возрастанием n по закону, близкому к экспоненциальному.

О степени диссоциации раствора можно судить по его электропроводности σ. Мы должны, следовательно, ожидать, что в случае растворителей с малой диэлектрической постоянной должно наблюдаться примерно линейное возрастание диэлектрической постоянной раствора и экспоненциальное увеличение его электропроводности с увеличением концентрации растворенного вещества.

Эти соотношения между σ, ε и n наблюдаются на самом деле в случае, например, растворов окислов щелочных металлов в стеклах (как боратных, так и силикатных). При увеличении концентрации раствора примерно до 30 мол. % диэлектрическая постоянная стекол возрастает в несколько раз (от значения порядка 4 до 12 и даже несколько более), в то время как электропроводность их (обусловленная подвижностью диссоциированных ионов щелочного металла) возрастает при этом в десятки тысяч и даже миллионы раз.

Совершенно аналогичная (близкая к экспоненциальной) зависимость электропроводности от концентрации «примесей» наблюдается у многих электронных полупроводников как твердых (например, PbS с избытком Pb или S), так и жидких (растворы Na и K в жидком аммиаке). К сожалению, существование указанной выше корреляции между электропроводностью и диэлектрической постоянной в этом случае до сих пор не было исследовано экспериментально.

Если воспользоваться формулой Клаузиуса—Моссотти

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi (\alpha_0 n_0 + \alpha n),$$

где α_0 и n_0 — поляризуемость молекул растворителя и число их в единице объема соответственно, а α и n имеют аналогичное значение для недиссоциированных молекул растворенного вещества, то в предположении $\alpha n \gg \alpha_0 n_0$ формула (2) приводит к следующей зависимости U от n:

$$U = \varepsilon_0 U_0 \frac{1 - \frac{4}{3} \pi n \alpha}{1 + \frac{8}{3} \pi n \alpha}, \tag{2a}$$

которая в связи с формулой (1) качественно согласуется с зависимостью x или σ от n, наблюдаемой на опыте.

Для получения более точной зависимости U от n с использованием диэлектрической постоянной раствора в качестве вспомогательного пара-

метра необходимо рассмотреть более подробно влияние диэлектрической среды как на недиссоциированные молекулы, так и на ионы, образующиеся при их диссоциации.

При этом степень диссоциации мы будем считать малой (как на самом деле имеет место в случае растворов, обнаруживающих аномальную зависимость электропроводности от концентрации), а молекулы растворителя будем считать совершенно недиссоциированными.

Молекулу растворенного вещества будем трактовать как электрический диполь с моментом p, расположенный в центре сферической полости с радиусом $a(\approx 10^{-8}$ см). Поляризация среды, образованной недиссоциированными молекулами растворителя и растворенного вещества, обусловленная действием этой молекулы, создает внутри полости электрическое поле

$$E = \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{p}{a^3}, \tag{3}$$

представляющее собой уже знакомое нам «реактивное поле» теории Онзагера (гл. V, § 3). Этому реактивному полю соответствует энергия взаимодействия, или сольватации,

$$V = -\frac{1}{2} Ep = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{p^2}{a^3}. \tag{3a}$$

Когда оба иона, образующих молекулу, отрываются друг от друга, каждый из них в отдельности сольватируется (в частности, гидратируется) средой; энергии сольватации их равны

$$V_i = -\frac{e^2}{2a_i}\left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \quad (i = 1,\ 2). \tag{3b}$$

Уменьшение энергии диссоциации, обусловленное влиянием окружающей среды, равно разности $V - V_1 - V_2$, так что

$$U = W - (\varepsilon - 1)\left[\left(\frac{e^2}{2a_1} + \frac{e^2}{2a_2}\right)\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{p^2}{a^3}\right], \tag{4}$$

где W — значение U при $\varepsilon = 1$, т. е. в газе.

Для того чтобы учесть влияние взаимодействия между растворенными частицами на уменьшение энергии их диссоциации, мы должны сравнить это выражение с тем, которое соответствует бесконечному разбавлению. Вводя индекс 0 для соответствующих значений величин U, ε и p, получаем

$$U_0 - U = \frac{e^2}{2}\left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}\right)\left(\frac{1}{\varepsilon_0} - \frac{1}{\varepsilon}\right) + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{p^2}{a^3} - \frac{\varepsilon_0 - 1}{2\varepsilon_0 + 1} \cdot \frac{p_0^2}{a^3}. \tag{4a}$$

Электрические моменты p и p_0 несколько отличаются от истинного дипольного момента μ рассматриваемых молекул в изолированном со-

стоянии (т. е. газе) вследствие действия, оказываемого реактивным полем E. Обозначая поляризуемость молекулы AB в направлении ее оси через β, получаем соотношение

$$p = \mu + \beta E,$$

которое вместе с уравнением (3) дает

$$p = \frac{\mu}{1 - \frac{2(\varepsilon - 1)}{2\varepsilon + 1} \cdot \frac{\beta}{a^3}}. \tag{4b}$$

Если диэлектрическая постоянная среды невелика, то p_0 можно отождествить с μ.

Переходя к вычислению ε как функции концентрации n, заметим, что в случае больших значений n, соответствующих сильной взаимной ориентации растворенных частиц (а также сильному растяжению их, измеряемому разностью $p - \mu$), уравнение Клаузиуса—Моссотти должно быть заменено более точным уравнением теории Онзагера. Последнее для практически неполярного растворителя может быть записано в следующей приближенной форме:

$$\varepsilon = (r^2 + 2)^2 \frac{2\pi}{9} \cdot \frac{n\mu^2}{kT}, \tag{5}$$

где r — показатель преломления растворенного вещества в конденсированном состоянии.

Подставляя (5) в (4a), получим явное выражение энергии U как функции концентрации растворенного вещества n. Оно имеет довольно сложный вид и содержит несколько параметров (a, a_1, a_2), точное значение которых неизвестно. Поэтому им едва ли можно воспользоваться для вычисления электропроводности, пропорциональной произведению nx, как функции n.

В предельном случае больших значений ε для разности $U_0 - U$ получается выражение

$$U_0 - U = \frac{e^2}{a_{1,2}\varepsilon_0} + \frac{1}{2} \frac{p^2}{a^3}, \tag{5a}$$

практически не зависящее от ε. Здесь $a_{1,2}$ обозначает среднее из атомных радиусов, а p равно $\frac{\mu}{1 - \frac{\beta}{a^3}}$. При $a_{1,2} \approx 2 \cdot 10^{-8}$, $p \approx 10^{-18}$ и $\varepsilon_0 \approx 4$ разность $U_0 - U$ оказывается порядка 1.5V, т. е. 30 000 кал./моль, что превышает те значения U, которые получаются на опыте для концентрированных щелочных стекол.

Значение U, определяемое равенством (5a), может оказаться отрицательным. В этом случае растворенные молекулы должны полностью диссоциироваться при сколь угодно низких температурах. Такого рода спонтанная диссоциация (не вызываемая тепловым движением, но обу-

словленная своей энергетической выгодностью) наблюдается как в растворах, так и в ряде чистых веществ (например, солей) в твердом или расплавленном состояниях.

Если взаимодействие гетерополярных молекул A^+B^- приводит только к расслаблению их, а не к самодиссоциации, то величину расслабления можно вычислить более точно, не прибегая к рассмотрению диэлектрической постоянной образуемого этими молекулами тела. Особенно простые результаты получаются в случае низких температур, когда молекулы можно считать ориентированными в направлении действующего на них локального поля F. При этом электрический момент каждой молекулы увеличивается на $p-p_0=\alpha F$. Так как, с другой стороны, поле F само пропорционально этому возросшему моменту, его можно представить в виде

$$F=\frac{p}{p_0}F_0,$$

где F_0 — значение его, соответствующее $p=p_0$ (p_0 — момент изолированных молекул). Подставляя это выражение в предыдущую формулу, получаем

$$p=p_0+\alpha F_0\frac{p}{p_0},$$

т. е.

$$=p\frac{p_0}{1-\frac{\alpha F_0}{p_0}}.$$

Поле F_0 равно по порядку величины $\frac{p_0}{a^3}$, где a — расстояние между соседними молекулами. Обозначая число их в единице объема $\frac{1}{a^3}$ через n и учитывая возможность изменения n путем всестороннего растяжения или сжатия тела, мы можем переписать p как функцию n следующим образом:

$$p=\frac{p_0}{1-\alpha n}. \qquad (6)$$

При приближении n к предельному значению, равному $\frac{1}{\alpha}$, это выражение стремится к бесконечности, что, очевидно, соответствует разрыву молекул, т. е. их самодиссоциации. Впрочем, при таких условиях предыдущее уравнение становится непригодным для количественных расчетов; таким образом, оно характеризует лишь тенденцию к самодиссоциации тел при их сжатии, если при нормальных условиях молекулы их сохраняют некоторую обособленность.

Совершенно аналогичные результаты должны наблюдаться — и фактически наблюдаются — в случае тел, частицы которых обладают одной

лишь электронной поляризуемостью, например очень сильно сжатых металлических паров или концентрированных растворов щелочных металлов. Берч[4] показал, что электропроводность паров ртути, равная нулю при обычных условиях, чрезвычайно быстро возрастает в сверхкритической области при увеличении давления, приближаясь к электропроводности жидкого металла. При этом температура не оказывает существенного влияния на степень ионизации, возрастающую благодаря уменьшению энергии ионизации U, которая в случае конденсированного металла становится отрицательной. Этот результат эквивалентен представлению о самоионизации атомов путем взаимного разрыва согласно предыдущей схеме для ионных молекул. В самом деле, каждый атом имеет электрический момент, быстро меняющийся во времени и поляризующий другие атомы в направлении создаваемого им поля. Этой взаимной поляризацией атомов обусловливаются ван-дер-ваальсовские силы, согласно теории Лондона. Таким образом, потенциальная энергия атома, например жидкого или твердого аргона, по отношению к окружающим атомам может быть приравнена среднему значению величины $-\frac{1}{2}\Delta pF$, где $\Delta p = \alpha F$ и $F \approx \frac{p}{r^3}$ — «локальное поле», обусловленное спонтанными быстро флуктуирующими во времени дипольными моментами окружающих атомов. Полагая $p = p_0 + \Delta p$ и $r^3 = \frac{1}{n}$, мы снова приходим к формуле (6). При этом случай $\alpha n > 1$ соответствует спонтанной ионизации атомов, т. е. переходу электронов из связанного состояния в свободное или, вернее, коллективизированное. Другими словами, такие тела, для которых произведение концентрации атомов в жидком или твердом состоянии на их поляризуемость (в газообразном состоянии) равно или больше 1, являются металлами, прочие — диэлектриками или полупроводниками. Этот критерий металлического состояния был найден уже много лет назад Герцфельдом в несколько, впрочем, иной форме. А именно: рассматривая поляризацию тела под влиянием внешнего поля и пользуясь формулой Лоренца для эффективного поля, Герцфельд получает

$$\Delta p = \alpha E_{\text{eff}} = \alpha\left(E + \frac{4\pi}{3} P\right)$$

или, заменяя здесь P через $n\Delta p$,

$$\Delta p = \frac{\alpha E}{1 - \frac{4\pi}{3} n\alpha}.$$

Это выражение становится бесконечным при $\alpha n = \frac{3}{4\pi}$, что, по Герцфельду, и является критерием металлического состояния.

[4] F. Birch, Phys. Rev., 41, 1054, 1932.

Заметим в заключение, что кристаллы AgCl, ведущие себя при обычных условиях как электронный полупроводник с малой, но положительной энергией ионизации U, при давлениях порядка 40 000 атм. приобретают, согласно Бриджмэну, характерную для металлов проводимость, которая не возрастает, но, наоборот, слегка падает с повышением температуры. Это объясняется тем, что при указанных давлениях энергия ионизации U становится отрицательной, так что ионизация атомов утрачивает тепловой характер и влияние повышения температуры сводится лишь к уменьшению длины свободного пробега электронов (ср. гл. I, § 7).

§ 3. Электропроводность и вязкость расплавленных солей и бинарных смесей

Хотя в кристалле поваренной соли имеет место полная диссоциация молекул Na^+Cl^- на ионы, тем не менее электропроводность его при абсолютном нуле температуры равна нулю в противоположность электропроводности металлов, которая в этом случае становится, наоборот, бесконечной. Это различие обусловливается тем, что свободные (или коллективизированные) электроны, от которых зависит электропроводность металла, не имеют в нем каких бы то ни было положений равновесия и не требуют для своего перемещения по металлу никакой энергии активации либо ввиду отсутствия потенциальных барьеров, либо же потому, что они могут проскакивать через подобные барьеры в соответствии с квантовым механизмом «туннельного эффекта».

В случае ионов с их громадной по сравнению с электронами массой туннельный эффект невозможен: для перемещения по кристаллу требуется значительная энергия активации, складывающаяся из энергии диссоциации, или дыркообразования, U и дополнительной активационной энергии ΔU, необходимой для перемещения дырок и дислоцированных атомов с места на место. Поэтому, несмотря на то что кристалл NaCl в известном смысле полностью диссоциирован уже при абсолютном нуле температуры, он приобретает значительную электропроводность σ лишь при относительно высоких температурах. При этом зависимость σ от T выражается формулой вида $\sigma = Ce^{-\frac{U+\Delta U}{kT}}$ или $\sigma = Ce^{-\frac{\frac{1}{2}U+\Delta U}{kT}}$, если U обозначает энергию образования пары, состоящей из дислоцированного атома и дырки.

По мере приближения к температуре плавления T_f энергия U уменьшается; однако даже в непосредственной близости к T_f, пока сохраняется характерный для кристалла дальний порядок в расположении ионов, она остается отличной от нуля. Естественно думать, однако, что после расплавления кристалла, т. е. после исчезновения дальнего порядка, она обращается в нуль. В самом деле, при отсутствии узлов, в которых были бы расположены ионы того и другого знака, не имеет смысла гово-

рить о дислоцированных ионах и о дырках (по крайней мере в таком же смысле, как для кристалла). Поскольку при этом «самодиссоциация» молекул на ионы сохраняется, т. е. степень диссоциации расплава остается равной 1, электропроводность его должна определяться только подвижностью ионов того и другого знака, совершенно так же, как и в случае слабых водных растворов сильных электролитов, причем температурная зависимость электропроводности должна обусловливаться одной лишь дополнительной активационной энергией ΔU.

В § 6 гл. I было указано, что в случае бинарного кристалла вроде NaCl из четырех мыслимых носителей тока (дислоцированные ионы обоих знаков и дырки обоих знаков) следует фактически принимать во внимание только один, именно тот, для которого энергия $U+\Delta U$ имеет наименьшее значение. Поскольку в случае расплавленной соли дырки отпадают, мы должны различать лишь два вида носителей тока — положительные и отрицательные ионы, причем опять-таки электропроводность расплава должна практически полностью обусловливаться одним из них, именно тем, для которого энергия активации ΔU имеет меньшее значение. Обычно этими более подвижными ионами являются положительные ионы, ввиду того что размеры их меньше, чем размеры отрицательных ионов (поскольку первые теряют свои наружные электроны, отдавая их вторым). Из этого правила возможны, конечно, и исключения. Так, например, в расплавленном CsF отрицательный ион, вероятно, подвижнее положительного. Этот вопрос может быть решен экспериментально с помощью тех же методов, которыми пользуются при определении подвижностей ионов в растворах электролитов. В последнем случае, однако, ионы обоих знаков имеют подвижности одного порядка величины, которые могут быть вычислены приближенным образом по формуле Стокса и которые одинаковым образом зависят от температуры: обратно пропорциональны вязкости растворителя. В случае же расплавленных солей энергии активации ΔU могут иметь существенно различные значения для ионов обоих знаков, чему должны соответствовать существенно различные значения подвижностей, стремящиеся приблизиться друг к другу лишь в случае очень высоких температур.

В то время как электропроводность расплавленной соли должна обусловливаться наиболее подвижными (положительными) ионами, вязкость ее должна, наоборот, определяться наименее подвижными (отрицательными) ионами. В самом деле, поскольку в вязком течении расплавленной соли должны обязательно участвовать ионы обоих знаков, скорость этого течения, сводящегося, с молекулярно-кинетической точки зрения, к переходу отдельных ионов из исходных положений равновесия в соседние (преимущественно в направлении течения жидкости), должна лимитироваться более медленными ионами.[5]

---

[5] J. Frenkel, Acta Physicochimica URSS, 6, 339, 1937.

Это соотношение может быть иллюстрировано на примере расплавленных металлов, электропроводность которых определяется практически одними лишь электронами, а вязкость зависит от положительных ионов. Электропроводность расплавленной соли должна, следовательно, определяться формулой

$$\sigma = \alpha_1 ne^2, \tag{7}$$

где n — число ионов в единице объема, $\pm e$ — их заряд, а α_1 — подвижность более подвижных (положительных) ионов. Что касается коэффициента вязкости η, то мы можем выразить его через подвижность α_2 и «радиус» a_2 менее подвижных (отрицательных) ионов с помощью формулы Стокса

$$\eta = \frac{1}{6\pi\alpha_2 a_2}. \tag{7a}$$

Учитывая температурную зависимость подвижностей α_1 и α_2, определяемую энергиями ΔU_1 и ΔU_2, получаем

$$\sigma = Ae^{-\frac{\Delta U_1}{kT}}, \quad \eta = Be^{\frac{\Delta U_2}{kT}},$$

где A и B — практически постоянные коэффициенты; отсюда вытекает следующее соотношение:

$$\sigma^m \eta = \text{const}, \tag{8}$$

где

$$m = \frac{\Delta U_2}{\Delta U_1} > 1. \tag{8a}$$

Это соотношение находится в хорошем согласии с опытными данными для расплавленных солей и стекол. Приводим таблицу значений m, полученных экспериментально К. С. Евстропиевым:[6]

	m
$NaNO_3$	1.23
KNO_3	1.23
AgBr	7.59
AgCl	5.26
Пикрат диэтиламмония	1.20
Стекло С-22	1.55
Стекло № 3	7.17

Заметим, что в случае расплавленных растворов сильных электролитов соотношение между электропроводностью и вязкостью выражается формулой $\sigma\eta$=const, непосредственно вытекающей из того, что подвижность ионов обратно пропорциональна вязкости растворителя. В случае более концентрированных растворов или же чистых стекол, например

[6] К. С. Евстропиев, Изв. АН СССР, сер. физ., 3, 319, 1937.

борного ангидрида B_2O_3, имеют место отступления, обусловленные неполной диссоциацией молекул.

Энергии активации ΔU_1 и ΔU_2 зависят от взаимодействия ионов каждого знака как друг с другом, так и с ионами противоположного знака. Это обстоятельство может быть проверено путем исследования электропроводности или вязкости смесей двух или более расплавленных солей, содержащих общие наиболее подвижные ионы одного и того же сорта, определяющие электропроводность смеси, или наименее подвижные, определяющие вязкость, при различных концентрациях обоих компонентов.

Рассмотрим, например, расплавленную смесь AgCl и AgBr. Электропроводность ее должна определяться ионами серебра по формуле

$$\sigma = \alpha e^2 (n_1 + n_2),$$

где n_1 и n_2 — молекулярные концентрации AgCl и AgBr, а α — подвижность ионов Ag^+ в этой смеси. Энергия активации ΔU, определяющая зависимость подвижности α от температуры, должна представлять собой некоторую функцию относительных концентраций $C_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ и $C_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$. Наиболее простой и естественной функцией представляется линейная

$$\Delta U = C_1 \Delta U_1 + C_2 \Delta U_2. \tag{9}$$

Так как α, а следовательно, и τ, пропорционально $e^{-\frac{\Delta U}{kT}}$, отсюда вытекает, что зависимость электропроводности смеси обеих солей от их концентрации должна определяться формулой вида

$$\ln \sigma = \text{const} - \Delta U_1 C_1 - C_2 \Delta U_2 = \text{const}' + (\Delta U_2 - \Delta U_1) C_2. \tag{9a}$$

Эта формула находится в хорошем согласии с опытными данными, полученными В. П. Барзаковским.[7]

Аналогичного результата можно ожидать для зависимости от относительной концентрации компонентов коэффициента вязкости смеси двух солей в том случае, когда последний обусловлен одним (малоподвижным) анионом.

В общем случае смеси двух солей с разными катионами и анионами положение сильно усложняется.

Несколько проще обстоит дело в случае двух неионных жидкостей, молекулы которых сохраняют свою целостность и обособленность. Опыт показывает, что зависимость вязкости смеси от относительной концентрации одного из компонентов (положим, второго) характеризуется кривыми вида рис. 54; при этом кривые с максимумом (+) наблюдаются в случае, если растворение (экстраполированное на случай бесконечного разведе-

[7] В. П. Барзаковский, Изв. АН СССР, сер. хим., № 5, 825, 1940.

ния) связано с выделением тепла, а кривые с минимумом (—) — в случае, если оно связано с поглощением тепла.[8] Другими словами, повышенные значения вязкости на кривых (η, C) наблюдаются в том случае, когда связь между разнородными молекулами сильнее, чем между однородными, а пониженные — в противоположном случае.

Этот результат представляется вполне естественным с точки зрения изложенной выше теории. Если концентрация второй жидкости мала, то вязкость может быть отнесена целиком за счет первой; при этом, однако, энергия активации не может считаться постоянной, но должна являться линейной функцией концентрации вида

$$\Delta U_1 = \Delta U_{1,1} C_1 + \Delta U_{1,2} C_2 = \Delta U_{1,1} + (\Delta U_{1,2} - \Delta U_{1,1}) C_2.$$

Если бы взаимодействие между одинаковыми и разными молекулами было одинаковым, т. е. если бы энергия активации ΔU_1 не зависела от концентрации, то вязкость изменялась бы с концентрацией по линейному закону (прямая на рис. 54), возрастая с C_2 при $\eta_2 > \eta_1$. Если же энергия связи между разными частицами $U_{1,2}$ больше энергии связи между одинаковыми частицами $U_{1,1}$, то и энергия активации $\Delta U_{1,2}$ должна быть больше $\Delta U_{1,1}$ и, следовательно, среднее значение энергии активации ΔU_1 должно возрастать с C_2. При таких условиях коэффициент вязкости должен возрастать быстрее, чем по линейному закону, что и приводит к кривой (η, C_2) с более или менее выраженной тенденцией к максимуму. Аналогичным образом в случае, если $\Delta U_1 < \Delta U_{1,1}$ и $\Delta U_1 < \Delta U_{2,2}$, кривая ($\eta$, C_2) должна иметь тенденцию к минимуму.

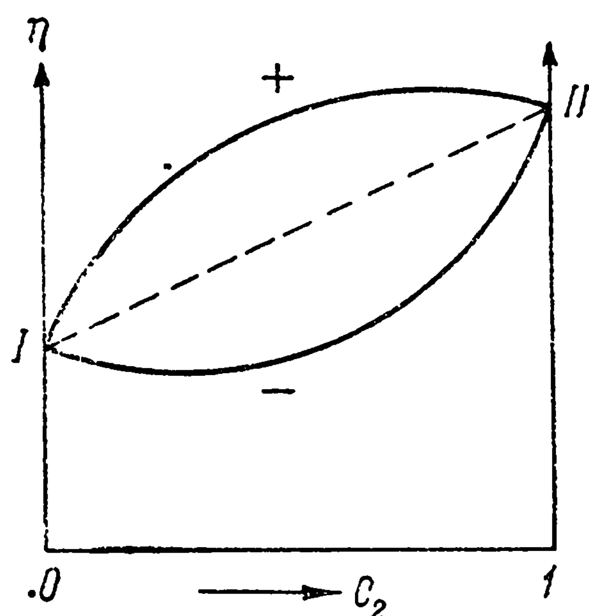


Рис. 54.

Для нахождения зависимости η от C, которая была бы пригодна в случае любых относительных концентраций, мы вернемся к дырочной теории жидкостей, изложенной в § 4 гл. IV. Среднее значение энергии активации, необходимой для образования дырки некоторых минимальных размеров, обеспечивающих перемещение частиц смеси, представляется естественным определить как квадратичную функцию относительных концентраций, т. е. по формуле

$$\Delta U = \frac{1}{2} \Delta U_{1,1} C_1^2 + \Delta U_{1,2} C_1 C_2 + \frac{1}{2} \Delta U_{2,2} C_2^2. \tag{10}$$

Полагая при этом, так же как и в случае чистой жидкости,

$$\eta = A e^{\frac{\Delta U}{kT}}$$

[8] Соответствующие данные были собраны по моей просьбе В. Ф. Лаврушиным для 20 различных органических жидких смесей и не обнаруживают ни одного исключения из вышеуказанного правила.

и пренебрегая зависимостью коэффициента A от концентрации, получаем для соответствующей зависимости коэффициента вязкости выражение вида

$$\ln \eta = \frac{\text{const} + \left(\frac{1}{2}\Delta U_{1,1} C_1^2 + \Delta U_{1,2} C_1 C_2 + \frac{1}{2}\Delta U_{2,2} C_2^2\right)}{kT}, \tag{10a}$$

которое при $C_2 \ll 1$ сводится к линейной формуле

$$\ln \eta = \frac{\text{const} + (\Delta U_{1,2} - \Delta U_{1,1}) C_2}{kT},$$

рассмотренной ранее. При надлежащем выборе величины взаимной энергии активации $\Delta U_{1,2}$ оно правильно описывает концентрационную зависимость η при заданных значениях энергий $\Delta U_{1,1}$ и $\Delta U_{2,2}$, которые определяют температурную зависимость для каждой из смешиваемых жидкостей, взятых в отдельности.

Заметим, что Аррениус давно уже предложил для вязкости бинарных жидких смесей эмпирическую формулу

$$\ln \eta = C_1 \ln \eta_1 + C_2 \ln \eta_2,$$

где η_1 и η_2 — вязкости отдельно взятых компонентов. Это уравнение должно рассматриваться лишь как грубое приближение к теоретическому уравнению

$$\ln \eta = \text{const} + \frac{1}{2}\left(C_1^2 \ln \frac{\eta_1}{A_1} + C_2^2 \ln \frac{\eta_2}{A_2}\right) + C_1 C_2 \ln \frac{\eta_{1,2}}{A_{1,2}}, \tag{10b}$$

которое вытекает из (10a), если принять во внимание, что

$$\ln \eta_1 = \ln A_1 + \frac{\Delta U_{1,1}}{kT} \quad \text{и} \quad \ln \eta_2 = \ln A_2 + \frac{\Delta U_{2,2}}{kT},$$

и если, далее, ввести вспомогательный коэффициент «взаимной вязкости» обеих жидкостей, равный

$$\eta_{1,2} = A_{1,2} e^{\frac{\Delta U_{1,2}}{kT}}.$$

Коэффициент $A_{1,2}$ может быть выбран произвольно. Если A_1 и A_2 примерно равны (A), то, приравнивая $A_{1,2}$ им обоим, а const в (10b) — $\frac{1}{2}\ln A$, получим, поскольку

$$\frac{1}{2}C_1^2 + \frac{1}{2}C_2^2 + C_1 C_2 = \frac{1}{2}(C_1 + C_2)^2 = \frac{1}{2},$$

$$\ln \eta = \frac{1}{2}C_1^2 \ln \eta_1 + \frac{1}{2}C_2^2 \ln \eta_2 + C_1 C_2 \ln \eta_{1,2}. \tag{10c}$$

Ясно, что, поскольку вязкость смеси определяется взаимодействием между образующими ее молекулами, результирующий коэффициент вязкости η не может быть выражен через одни только составляющие коэффициенты вязкости η_1 и η_2, как это предлагает Аррениус, а должен непременно содержать величину типа $\eta_{1,2}$, характеризующую взаимодействие молекул разного сорта друг с другом.

§ 4. Химически сложные вещества и их растворы

Мы ограничивались до сих пор сравнительно простыми веществами — одноатомными (металлы) или двухатомными (соли) в твердом и жидком состоянии. Мы рассмотрим теперь некоторые характерные особенности химически сложных веществ с большими молекулами, состоящими из большого числа атомов.

Подобные макромолекулы (например, молекулы каучука или белка и других высокополимерных веществ) не могут образовывать газообразной фазы. Даже в тех случаях, когда они связаны друг с другом в конденсированном (твердом или жидком) состоянии сравнительно слабыми силами ван-дер-ваальсовского типа, энергия их испарения, которая, согласно теории Лэнгмюра (рассмотренной в § 5, гл. VI), пропорциональна их поверхности q, может быть больше, чем энергия, необходимая для разрыва одной из химических связей, удерживающих вместе отдельные атомы и радикалы, из которых молекула построена.

В таких случаях испарение конденсированного тела должно сопровождаться диссоциацией поверхностных молекул и улетучиванием их, так сказать, «по частям». Минимальные размеры последних, соответствующие этому условию, можно оценить следующим образом. Предположим, например, что молекулы имеют шарообразную форму. В таком случае поверхность молекулы q равна по порядку величины квадрату ее диаметра d, а энергия испарения — произведению $d^2\sigma$, где σ — поверхностное натяжение соответствующего вещества. Испарение без диссоциации может иметь место лишь в случае, если $\sigma d^2 < w$, где w обозначает энергию наиболее слабой химической связи отдельных атомов или радикалов в молекуле. Мы видим, таким образом, что диаметр молекулы d должен быть меньше, чем $\sqrt{w/\sigma}$. Полагая $w = 10^5$ кал./моль $= 7 \cdot 10^{-12}$ эрг и $\sigma = 30$ эрг/см^2, получаем $d < 4 \cdot 10^{-6}$ см. Это предельное значение следует считать очень высоким. Оно соответствует молекулярному весу порядка миллиона. В действительности диссоциация молекул в процессе их испарения имеет место при гораздо меньших размерах. Это относится, в частности, к ионным молекулам типа NaCl, которые, однако, отличаются от макромолекул, рассматриваемых в настоящем параграфе, утратой своей целостности, т. е. самодиссоциацией в конденсированном состоянии.

В случае NaCl и других несколько более сложных ионных соединений диссоциация молекул практически исчезает в газообразном состоянии при не слишком высоких температурах.

Совершенно иное положение вещей имеет место в случае высокомолекулярных веществ. Если бы молекулы их могли существовать в газообразной фазе, они должны были бы вести себя как маленькие твердые частицы при соответствующей температуре. Если последняя не слишком низка, эти частицы должны «испаряться», образуя, таким образом, газообразную фазу, состоящую из продуктов их диссоциации. Степень этой диссоциации можно определить с помощью общих формул теории химического равновесия в газообразных системах или же с помощью общей теории равновесия между твердой и газообразной фазами в применении к отдельным макромолекулам, если трактовать их как твердые тела, состоящие из одинаковых атомов. Нетрудно показать, что макромолекулы могли бы сохранять свою целостность в газообразной фазе лишь при столь низкой температуре, при которой концентрация их была бы ничтожно мала. Кроме того, концентрация их при таких условиях должна была бы убывать под влиянием силы тяжести столь быстро, что их можно было бы обнаружить лишь в непосредственной близости к поверхности образованного ими конденсированного тела.

По обеим этим причинам высокомолекулярные соединения могут существовать только в конденсированном состоянии — в химически чистом виде или в виде растворов (жидких или твердых), причем роль растворителя заключается, с одной стороны, в уменьшении энергии, необходимой для дезагрегации макромолекул (энергия эта сводится к разности $q\sigma$ и $q\sigma'$, где σ' — поверхностное натяжение между растворителем и растворенным веществом), и, с другой стороны, в уменьшении действия силы тяжести (согласно закону Архимеда).

Необходимо, однако, иметь в виду, что даже в конденсированном состоянии макромолекулы должны быть частично диссоциированы. Это относится, в частности, к химически чистым веществам, причем степень «самодиссоциации» макромолекул в среде, образованной ими самими, должна быть, вообще говоря, больше, чем в инородном растворителе. Этот результат вытекает из общего принципа антагонизма между внешними и внутренними связями, рассмотренного в § 1, в особенности в том случае, когда связь между соседними молекулами, характеризуемая поверхностным натяжением соответствующего вещества, велика.

Так же как и в случае простых молекул, которые, подобно молекулам HCl, сохраняют свою целостность и обособленность в твердом состоянии, эта «самодиссоциация» должна приводить к образованию дислоцированных атомов, перемещающихся в промежуточном пространстве между макромолекулами (т. е. как бы ползающих по их поверхности, а отчасти и по их объему), с одной стороны, и атомных дырок — с другой.

Если дырки расположены в непосредственной близости к атомам того же самого рода (как, например, имеет место в случае атомов водорода в углеводородной цепочке алифатических соединений), эти дырки могут как перемещаться внутри макромолекулы, так и переходить из одной макромолекулы в соседнюю, совершенно подобно тому как в кристалле.

Эти два типа диффузионного движения обеспечивают полное перемешивание всех одинаковых атомов, из которых состоит рассматриваемое тело (кристалл). Таким образом, процесс перемешивания этих атомов путем диффузии в случае химически сложных веществ в твердом (кристаллическом) состоянии осуществляется не путем перемещения молекул как целых,[9] но путем перемещения (включающего процессы диссоциации и рекомбинации) отдельных атомов, из которых они построены.

Ясно, что вязкое течение молекулярных — и в особенности высокомолекулярных — жидкостей не может обусловливаться этим типом перемещения атомов, т. е. их индивидуальной самодиффузией, направляемой в ту или иную сторону внешними силами. Этот механизм вязкого течения, рассмотренный в §§ 1 и 2 гл. IV, приложим лишь к случаю простых жидкостей. В случае больших молекул основным механизмом, способным обеспечить их подвижность, является механизм кавитационных флуктуаций, рассмотренный в § 4 гл. IV. Как там уже было отмечено, дырки и трещины, обусловленные этими флуктуациями, существенным образом отличаются от атомных дырок, которые встречаются у кристаллических веществ при высоких температурах и которые могут также существовать в жидком состоянии у высокомолекулярных веществ, не оказывая, однако, влияния на их текучесть. Ясно, что при заданной температуре последняя должна быть тем меньше, чем больше размеры молекул. В самом деле, размеры кавитаций (дырок, трещинок), обусловленных тепловым движением, практически не зависят от размеров самих молекул и определяются только поверхностным натяжением соответствующего вещества (которое имеет одинаковый порядок величины для большинства жидкостей). Если число подобных микрополостей равно числу молекул (ср. § 10 гл. III), то общий объем их, т. е. свободный объем жидкости, должен быть обратно пропорционален объему отдельных молекул и, следовательно, вязкость жидкости должна быть прямо пропорциональна молекулярному объему или, грубо говоря, молекулярному весу.

Этот вывод находится в качественном согласии с экспериментальными фактами. Он объясняет, в частности, тот факт, что высокомолекулярные вещества являются практически твердыми при комнатных температурах. В то время как некоторые из них становятся при повышении температуры достаточно текучими, чтобы их можно было трактовать как жидкости, другие при этом диссоциируют на более мелкие молекулы, так что в своей исходной химически сложной форме эти вещества существуют только в твердом (аморфном или кристаллическом) состоянии. Это в особенности относится к макромолекулам со сложной формой и внутренним движением, каковыми, например, являются молекулы резины и других высокополимерных веществ.

Заметим, что внутримолекулярная подвижность подобных тел (обусловленная, например, гибкостью образующих их нитеобразных молекул)

[9] В этом случае перемешивание не было бы полным.

сообщает им совершенно специфические механические свойства, не встречающиеся у обычных твердых тел и заставляющие отнести их к особому промежуточному классу тел, которые можно было бы назвать «резинообразными» или «мягкими» (см. ниже).

Путем смешения высокомолекулярного вещества со сравнительно простыми веществами можно получить тела со значительно меньшей вязкостью, а при малой концентрации высокомолекулярного компонента — растворы со сравнительно малой вязкостью, которые остаются жидкими даже при низких температурах. Впрочем, эти жидкости также обнаруживают в своем поведении отклонения от обычных простых жидкостей, выражающиеся, например, в уменьшении вязкости с увеличением градиента скорости или же в существовании конечного предела текучести (так называемые «неньютоновские» жидкости).

Следует заметить, что в случае химически чистых высокомолекулярных веществ, подобных резине, процесс плавления заключается в переходе из кристаллического состояния в практически твердое — или «мягкое», но отнюдь не «жидкое» — состояние с аморфной структурой. Таким образом, обычное представление о плавлении как о переходе в жидкое состояние оказывается в этом случае совершенно неприменимым.

§ 5. Растворы высокомолекулярных и полимерных веществ

Результаты, изложенные в § 3, применимы к смесям таких жидкостей, которые состоят из молекул более или менее одинаковых размеров. Если же молекулы растворенного вещества очень велики по сравнению с молекулами растворителя, приближаясь по своим размерам к коллоидным частицам, то обычные представления о тепловом движении молекул в жидкостях к ним неприменимы и влияние их на вязкость смеси (раствора) может выражаться лишь в изменении предэкспоненциального множителя в формуле $\eta = Ae^{\frac{W}{kT}}$, тогда как энергия активации W сохраняет то же самое значение, которое она имеет для чистого растворителя. Влияние это сводится к изменению характера вязкого течения жидкости (растворителя) при заданных внешних условиях в связи с прилипанием молекул жидкости к растворенным, или, вернее, взвешенным в ней, частицам, которые нарушают равномерное распределение градиента скорости в ней тем более существенным образом, чем больше их размеры.

Так как взвешенная частица движется с жидким потоком как целое, присутствие ее ликвидирует градиент скорости в пределах того объема φ, который она занимает. Если при этом скорость течения жидкости в удаленных точках остается неизменной, то эта ликвидация нормального градиента скорости в пределах объема φ должна быть компенсирована увеличением его в слоях жидкости, непосредственно окружающих частицу. Предположим, например, что эта компенсация сводится к удвоению гра-

диента в прилежащем слое с тем же объемом φ. Так как энергия, выделяемая в единице объема жидкости и обусловленная вязкостью, пропорциональна квадрату градиента скорости, в рассматриваемом случае выделение энергии в объеме φ, окружающем частицу, увеличивается в четыре раза. Вычитая отсюда энергию, выделяемую в объеме 2φ при отсутствии частицы в объеме φ, получаем общее увеличение диссипации энергии в два раза на объем 2φ. Таким образом, в присутствии взвешенных частиц тепловые потери на вязкость должны возрастать пропорционально произведению коэффициента вязкости растворителя η_0 на объем $n\varphi$, занимаемый взвешенными в нем частицами (n — число последних в единице объема раствора). Другими словами, с точки зрения диссипации энергии присутствие взвешенных частиц оказывается эквивалентным увеличению вязкости раствора в отношении $\gamma n\varphi$, где γ — коэффициент порядка 1.

Эффективная вязкость раствора определяется, следовательно, формулой вида

$$\eta = \eta_0 (1 + \gamma n\varphi). \tag{11}$$

Точный расчет, произведенный Эйнштейном в 1906 г.[10] для частиц сферической формы, привел его именно к этой формуле со значением 2.5 для γ.

Формула (11) может применяться с некоторой натяжкой и к не очень большим частицам. Так, например, она дает хорошие результаты в применении к раствору сахарозы, причем для размеров молекул сахарозы при $\gamma=2.5$ получаются значения, согласующиеся с теми, которые вытекают из его химической формулы.

Далеко не всем макромолекулам, т. е. молекулам очень больших размеров, может быть приписана сферическая форма. В ряде случаев, например, эти молекулы можно рассматривать как стерженьки (вытянутые эллипсоиды) или же как пластинки (сплюснутые эллипсоиды). Соображения, аналогичные приведенным, показывают, что в этих случаях увеличение вязкости раствора может быть по-прежнему представлено формулой вида (11), но коэффициент γ имеет различные численные значения, зависящие от формы макромолекул и от их размеров или, вернее, массы, поскольку последней определяется интенсивность их броуновского движения. Например, в случае стерженьков больших размеров и очень вытянутой формы с отношением осей $f = \frac{l}{d}$ (l — длина, d — диаметр)

$$\gamma = \frac{2f}{4\left(\ln 2f - \frac{3}{2}\right)}, \tag{11a}$$

согласно Гольду и Гуту.[11] В том же предположении очень вытянутых

[10] A. Einstein, Ann. Phys., 19, 289, 1906; 34, 591, 1911.
[11] O. Gold, E. Guth, Kolloid-Z., 74, 266, 1936.

стерженьков, но малых размеров, допускающих, следовательно, интенсивное участие в броуновском движении, согласно Куну и Гуту,[12]

$$\gamma = \frac{5}{2} + \frac{1}{16} f^2. \tag{11b}$$

Различие между этими выражениями объясняется следующим образом. Если броуновское движение взвешенных частиц не играет роли, то в жидком потоке с градиентом скорости типа Куэтта или Пуазейля они ориентируются своей длинной осью более или менее параллельно скорости потока и при таких условиях искажают последний в гораздо меньшей степени, чем тогда, когда их вращательное броуновское движение настолько интенсивно, что их длинная ось принимает с приблизительно равной вероятностью любые ориентации по отношению к скорости потока.

При таких условиях искажение в потоке жидкости, производимое сильно вытянутой частицей, должно приближаться к тому, которое производила бы шарообразная частица с диаметром, равным длине стержня, т. е. с объемом порядка l^3. Так как объем стержня φ равен $d^2 l$, для коэффициента γ в этом случае должно получаться значение, пропорциональное f^2, в согласии с формулой (11b).

Предыдущие формулы представляют особый интерес применительно к растворам высокополимерных веществ, образующих в конденсированном состоянии естественный и искусственный каучук, клетчатку, каратин волос и перьев, миозин мышц и различного рода пластмассы.

Прототипом этих веществ могут служить насыщенные углеводороды (парафины) $CH_3(CH_2)_nCH_3$ при очень большом числе звеньев n, порядка нескольких сотен, тысяч и даже десятков тысяч (из таких молекул состоит резинообразный искусственный продукт, называемый опанолом). Обычно подобные высокополимерные молекулы получаются из ненасыщенных мономерных молекул типа $CH_2{=}CHX$ (X — радикалы CH_3, C_6H_5, OCH_3, Cl и т. д.) путем процесса полимеризации согласно схеме



$$n\,(CH_2{=}CHX) \rightarrow -[(CH_2{-}CHX)_n]-.$$

Таким образом, процесс полимеризации осуществляется путем ликвидации двойных связей, причем освобождающиеся валентности обоих атомов C используются для соединения получающихся радикалов CH_2—CHX друг с другом в цепочку. При большой длине этой цепочки мы получаем то, что называется нитевидной или линейной макромолекулой и что можно было бы с полным правом назвать линейным или одномерным кристаллом.

Подобные макромолекулы не могут наблюдаться в газообразном состоянии соответствующих веществ, так как при испарении они практи-

[12] W. Kuhn, E. Guth, Kolloid-Z., 62, 269, 1933; Z. phys. Chem., A, 161, 1, 1932.

чески полностью разлагаются (диссоциируют или деполимеризуются) на сравнительно маленькие цепочки (вплоть до димеров и даже мономеров). Их можно, однако, изучать в растворенном состоянии при невысоких температурах. Исследования Штаудингера показали, что обусловленное ими увеличение вязкости раствора может быть описано формулой (11) с коэффициентом γ, пропорциональным степени полимеризации молекулы, т. е. числу ее звеньев (которое в дальнейшем мы будем обозначать через z). Этот результат находится (приблизительно) в согласии с формулой (11а), если, следуя Штаудингеру, предположить, что линейные макромолекулы ведут себя в растворе как совершенно твердые несгибаемые стержни с длиной, пропорциональной числу звеньев.

Опыт показывает, что растворимость высокополимерных веществ типа каучука в органических жидкостях, как правило, быстро убывает с возрастанием степени полимеризации. Этот результат непосредственно вытекает из общей теории растворимости, изложенной в § 4 гл. VI, если считать, что поверхностная энергия мономерных частиц, из которых образованы молекулы высокополимерного вещества, имеет положительное значение по отношению к частицам растворителя, что соответствует возрастанию энергии при растворении. Для полимерной молекулы, состоящей из z звеньев, это возрастание равно $W=W_1z$, где W_1 — энергия растворения мономерной частицы. Если, следовательно, не учитывать энтропийного фактора, то растворимость полимерного вещества, т. е. предельная концентрация его молекул в насыщенном растворе при заданной температуре, должна определяться формулой вида

$$n=Ce^{-\frac{W_1z}{kT}},$$

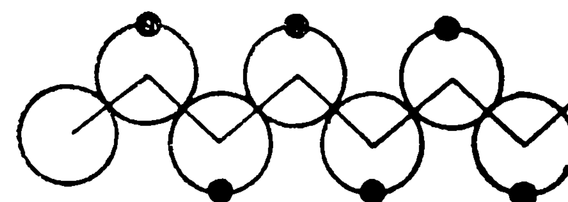
т. е. спадать экспоненциально с увеличением z при заданной температуре. Этот результат находится в согласии с экспериментальными данными.

Вопрос о поправке, вносимой учетом различных конфигураций, принимаемых растворенными макромолекулами, будет рассмотрен в следующем параграфе. Отметим лишь, что предэкспоненциальный множитель в последней формуле должен быть пропорционален числу различных возможных конфигураций, т. е. выражению $e^{\frac{S}{k}}$, где S — соответствующая «конфигурационная» энтропия. Введение этого выражения эквивалентно замене энергии растворения W соответствующей свободной энергией $\Phi=W-TS$.

Следует иметь в виду, что соседние звенья углеродной цепи, т. е. прямые, соединяющие каждый атом С с двумя соседними атомами С, образуют друг с другом характерный для тетраэдрической схемы валентностей углерода угол в 109° (тот же самый, который встречается, например, в алмазе). Таким образом, линейная макромолекула должна представлять собой, согласно Штаудингеру, жесткую «ленту» с плоскостью симметрии, проходящей через центры углеродных атомов, причем рас-

положение их в этой плоскости представляется «коленчатой» линией, показанной на рис. 55 (атомы углерода изображены белыми кружками, атомы водорода или замещающие их радикалы — черными).

Исследование различных насыщенных органических соединений вида $R_1C—CR_2—CR_3$ показывает, что каждое звено, например $R_1C—CR_2$, может более или менее свободно поворачиваться вокруг соседнего звена $CR_2—CR_3$ при неизменности валентного угла. Несколько утрируя это представление о «свободном вращении около простых связей», Кун, Марк, Гут и ряд других исследователей высказали мысль, что линейные макромолекулы следует рассматривать как совершенно гибкие нити, которые могут принимать любые формы, совместимые с неизменной длиной звеньев (1.52 Å) и неизменной величиной валентных углов (109°). В качестве одного из подтверждений этой точки зрения Кун пытается использовать установленный Штаудингером закон о пропорциональности коэффициента γ в формуле (11) числу звеньев z, так как в случае прямолинейной формы рассматриваемых макромолекул этот коэффициент, согласно его собственной формуле (11b), должен был бы возрастать пропорционально z^2. Это соображение не может, однако, считаться убедительным, так как, во-первых, выбор между формулами (11b) и (11a) для стержневидных макромолекул требует тщательного изучения вопроса об их вращательном броуновском движении, а во-вторых, неизвестно, какова должна быть зависимость коэффициента γ в формуле (11) от z в случае, если линейные макромолекулы ведут себя как гибкие нити, т. е. принимают всевозможные формы, совместимые с неизменностью длины звеньев и углов между ними.


Рис. 55.

Изучение свойств высокополимерных веществ в конденсированном состоянии показывает (см. следующий параграф), что точка зрения Штаудингера является безусловно неправильной; однако и точку зрения Куна—Марка—Гута также нельзя признать вполне правильной. Вращение каждого звена цепи, изображенной на рис. 55, около предыдущего могло бы быть совершенно свободным лишь в случае, если бы атомы углерода не имели никаких «привесков» в виде атомов H или замещающих их радикалов. При наличии подобных привесков наиболее выгодной формой цепочки (т. е. такой формой, которой соответствует наименьшая потенциальная энергия) является форма, изображенная на рис. 55; при этом существенное значение имеет то, что у соседних атомов C «привески» расположены с противоположных сторон («трансположение»). При повороте одного из звеньев цепи (вместе со всем «хвостом», который это звено тянет за собой) около предыдущего звена на 180° «привески» оказываются в цисположении, т. е. оказываются расположенными по одну и ту же сторону от соседних атомов C; при этом они должны сблизиться друг с другом настолько тесно, что между ними возникают значительные силы

отталкивания, препятствующие рассматриваемому повороту. Мы видим, таким образом, что вращение звеньев углеводородной цепи, даже при сохранении валентного угла, требует некоторой энергии активации, равной избытку энергии цисположения над нормальным трансположением. Этот вывод [13] находится в согласии с опытными данными Дж. Кистяковского [14] и К. Пицера,[15] которые показали на более простых органических молекулах, что рассматриваемая энергия активации ΔU составляет около 3000 кал./моль на одно звено, т. е. примерно в 5 раз больше величины kT при комнатной температуре. Мы приходим, таким образом, к компромиссному решению спора между Штаудингером и Марком—Куном—Гутом в пользу представления об ограниченной свободе вращения звеньев макромолекулы. При очень низких температурах ($kT \ll \Delta U$) последняя должна сохранять прямолинейную форму как обладающую наименьшей энергией, в соответствии с мнением Штаудингера. При высоких температурах ($kT \approx \Delta U$), поскольку она при этом не разлагается на обычные небольшие молекулы, макромолекула ведет себя подобно гибкой нити, принимая всевозможные конфигурации и превращаясь в запутанный клубок.

При промежуточных температурах она должна вести себя подобно упругой ленте, изгибаясь путем закручивания соседних звеньев, или, вернее, плоскостей, проходящих через соседние пары звеньев, по отношению друг к другу на сравнительно небольшие углы.

Следует отметить, что ориентация и форма молекулярных цепочек в растворе должны изменяться при вязком течении последнего, так как макромолекулы должны при этом испытывать более или менее значительную ориентацию и растяжение в направлении течения жидкости. Эта ориентация должна вызывать уменьшение коэффициента вязкости раствора от значения, соответствующего $\gamma \approx z^2$ при малых скоростях, до гораздо меньшего значения, соответствующего $\gamma \approx z$ [согласно (11а)]. Этим объясняется аномальное поведение растворов высокомолекулярных веществ по отношению к вязкому течению, выражающееся в отклонении от ньютоновского закона в смысле резкого спадания η с увеличением градиента скорости в некоторой переходной области значений последнего. Что же касается растяжения (более или менее ориентированных) макромолекул, то соответствующее усилие оказывается, при не слишком малых градиентах скорости, настолько значительным, что оно может обусловливать разрыв молекулярных цепочек. Нетрудно показать, что это разрывное усилие достигает наибольшего значения (пропорционального квадрату общего числа звеньев) в центральных звеньях молекулярной цепочки, где последняя и испытывает разрыв. Этим, возможно, объясняется частичная деполимеризация в растворах при течении с очень большими градиентами скорости.

[13] Ср.: S. Bresler and J. Frenkel, Acta Physicochimica URSS, 11, 485, 1939.
[14] G. B. Kistiakowsky, J. R. Lacher and F. Stitt, J. Chem. Phys., 7, 289, 1939.
[15] K. S. Pitzer, J. Chem. Phys., 5, 469, 1937.

§ 6. Статистика и кинетика конфигураций высокополимерных молекул в растворах

Вопрос о конфигурациях, принимаемых линейной макромолекулой в разбавленном растворе высокополимерного вещества, теснейшим образом связан с вопросом о характере ее теплового движения. В случае маленьких молекул последнее сводится, как мы знаем, к колебательно-поступательному движению центра тяжести, вращательным качаниям с резкими поворотами и внутримолекулярным колебаниям малой амплитуды, не влияющим на форму молекулы. В случае линейных макромолекул наиболее существенной чертой внутримолекулярного движения является изменение формы молекулы, осуществляемое путем постепенного поворота отдельных ее звеньев относительно друг друга. Этот поворот можно трактовать как результат своеобразного внутримолекулярного броуновского движения, имеющего в основном колебательный характер, с постепенным смещением равновесных положений атомов С или ориентаций звеньев, образуемых соседними атомами С.

Каждой возможной конфигурации макромолекулы в растворе соответствует определенное расстояние λ между ее концами. Соответствие это не является, конечно, взаимно-однозначным, так как одно и то же значение λ может соответствовать большому числу различных конфигураций. С точки зрения теории свободного вращения все эти конфигурации равновероятны; поэтому вероятность $P(\lambda)d\lambda$ того, что эффективная длина макромолекулы заключена в интервале между λ и $\lambda+d\lambda$, должна быть пропорциональна числу различных конфигураций, которым соответствует рассматриваемая совокупность значений λ. Отсюда сразу же следует, что максимальному значению λ, равному длине макромолекулы l в вытянутом состоянии, соответствует исчезающе малая вероятность и что наибольшую вероятность имеют запутанные клубкообразные формы, которым соответствуют значительно меньшие значения λ.

При учете затрудненности вращения, т. е. увеличения потенциальной энергии, связанного с поворотом одних звеньев молекулярной цепочки по отношению к соседним, положение вещей существенным образом изменяется, особенно при низких температурах. В этом случае должны реализоваться формы, близкие к наиболее вытянутым, как соответствующие минимальным значениям энергии, несмотря на то что они априори наименее вероятны.

Поскольку макромолекула представляет собой сложную систему, состоящую из очень большого числа звеньев, к ней можно применять термодинамические понятия и соотношения. В частности, ее можно характеризовать свободной энергией ψ как функцией длины λ и температуры T. Так как, находясь в вытянутом состоянии, макромолекула благодаря тепловому движению ее звеньев стремится сократиться, можно себе представить, что это тепловое движение создает некоторое натяжение F вдоль прямой, соединяющей ее концы. Работа $Fd\lambda$, которую нужно со-

вершить против этого натяжения для увеличения λ на $d\lambda$, равна возрастанию свободной энергии $d\psi$ при постоянной температуре. Таким образом, сила F может быть определена с помощью функции ψ по формуле

$$F=\frac{\partial\psi}{\partial\lambda}. \tag{12}$$

Предположение Куна—Марка о свободном вращении звеньев молекулярной цепочки может быть выражено, с этой термодинамической точки зрения, условием независимости ее энергии W от длины λ. Эта гипотеза была выдвинута Вёлишем [16] и независимо от него Мейером [17] на основе данных, полученных при экспериментальном исследовании термомеханических свойств каучука и других сходных с ним высокополимерных веществ еще до того, как цепная теория их молекулярной структуры была развита Штаудингером и другими (см. § 7). Независимость W от λ означает, что энергия должна зависеть только от температуры T (которую можно отождествить с температурой растворителя, играющего роль «тепловой ванны»).

Замечая, что $\psi=W-TS$, где S — энтропия макромолекулы, мы видим, что формула (12) сводится в этом случае к

$$F=-T\frac{\partial S}{\partial\lambda}. \tag{12a}$$

Из общей формулы

$$d\psi=-SdT+Fd\lambda$$

вытекает соотношение

$$-\frac{\partial S}{\partial\lambda}=\frac{\partial F}{\partial T}.$$

С другой стороны, в рассматриваемом случае мы имеем, согласно (12а),

$$\frac{\partial F}{\partial T}=-\frac{\partial S}{\partial\lambda}-T\frac{\partial^2 S}{\partial T\partial\lambda}.$$

Отсюда следует, что при независимости W от λ энтропия должна зависеть только от длины λ, так что, согласно (12а), сила F должна быть прямо пропорциональна абсолютной температуре, подобно давлению идеального газа. Полагая

$$-\frac{\partial S}{\partial\lambda}=\varphi(\lambda),$$

мы можем переписать формулу (12а) в виде

$$F=\varphi(\lambda)T. \tag{13}$$

[16] E. Wöhlisch, Z. Biologie, 87, 353, 1928.

[17] K. H. Meyer, G. Suvich und E. Valko, Kolloid-Z., 59, 208, 1932.

В отношении зависимости F от T это уравнение совершенно аналогично уравнению Клапейрона, причем сила F играет роль давления p (со знаком минус), а λ — роль объема. Что касается зависимости φ от λ, то наиболее естественной представляется линейная зависимость вида

$$\varphi(\lambda) = A(\lambda - \bar{\lambda}), \tag{13a}$$

где $\bar{\lambda}$ — среднее значение λ, соответствующее условию минимума ψ (в отсутствие внешних сил, т. е. $F = 0$), A — некоторый коэффициент пропорциональности, произведение которого на T представляет собой меру модуля упругости молекулярной цепочки $E = AT$.

Формуле (13a) соответствует выражение

$$S = -\frac{1}{2} A (\lambda - \bar{\lambda})^2 \tag{14}$$

для энтропии. А так как последняя должна быть пропорциональна логарифму вероятности $P(\lambda)$, согласно общей формуле

$$S = k \ln P,$$

гипотеза «свободного вращения» оказывается эквивалентной следующему (гауссовскому) закону распределения различных значений λ:

$$P(\lambda) = Ce^{-\frac{A}{2k}(\lambda - \bar{\lambda})^2},$$

где C — коэффициент пропорциональности, определяемый из условия $\int P(\lambda)\, d\lambda = 1$. Если при этом средняя длина $\bar{\lambda}$ мала по сравнению с максимальной l, то интегрирование по $\lambda - \bar{\lambda}$ можно производить от $-\infty$ до $+\infty$. Это дает $C = \sqrt{\frac{A}{2\pi k}}$. Таким образом, окончательно получаем

$$P(\lambda) = \sqrt{\frac{A}{2\pi k}}\, e^{-\frac{A}{2k}(\lambda - \bar{\lambda})^2}. \tag{14a}$$

Отсюда, между прочим, вытекает следующее выражение для среднего значения $(\lambda - \bar{\lambda})^2$:

$$\overline{(\lambda - \bar{\lambda})^2} = \frac{k}{A}. \tag{14b}$$

Эти результаты можно вывести более наглядным образом, не прибегая к термодинамическим представлениям и не вводя гипотезы о линейной зависимости F от λ.

Для простоты рассмотрим одномерную модель цепочки, звенья которой направлены либо в положительную, либо в отрицательную сторону оси x, т. е. модель, подобную «складному аршину».

Гипотеза о свободном вращении звеньев оказывается в этом случае эквивалентной равновероятности обоих направлений каждого звена, и задача о вероятности различных значений длины цепочки оказывается совершенно эквивалентной задаче о диффузии в одном измерении. При этом элементарному перемещению диффундирующей частицы соответствует длина звена a. Принимая соответствующее время за 1, для коэффициента диффузии получаем значение $D=\frac{a^2}{2}$. Среднему квадрату перемещения частицы в направлении оси x за время z

$$\overline{x^2}=2Dz=a^2z$$

соответствует среднее значение квадрата расстояния от одного конца цепочки до другого, т. е. $\overline{\lambda^2}$. Таким образом,

$$\overline{\lambda^2}=a^2z. \tag{15}$$

Если диффундирующие частицы в начальный момент были сосредоточены в точке $x=0$, то вероятность обнаружить одну из них через время t в промежутке между x и $x+dx$ равна, как известно,

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}e^{-\frac{x^2}{4Dt}}dx.$$

Заменяя x через λ, t через z, D через $\frac{a^2}{2}$, получаем

$$P(\lambda)\,d\lambda=\frac{1}{\sqrt{2\pi a^2z}}e^{-\frac{\lambda^2}{2a^2z}}d\lambda. \tag{16}$$

Эту формулу можно вывести непосредственно из выражения

$$P(z_1)=\frac{z\,!}{z_1\,!\,z_2\,!}\left(\frac{1}{2}\right)^z$$

для вероятности того, что из z звеньев цепочки z_1 звеньев направлены направо, а $z_2=z-z_1$ — налево, при равной вероятности $\left(\frac{1}{2}\right)$ обоих направлений. Соответствующее этому значению λ равно $a(z_1-z_2)$. Полагая $z_1=\frac{z+\zeta}{2}$, $z_2=\frac{z-\zeta}{2}$ и считая $\zeta=z_1-z_2$ очень малым в сравнении с z, нетрудно с помощью формулы Стирлинга перейти от выражения для $P(z_1)$ к формуле (16).[18] Эта формула совпадает с формулой (14a), если положить

[18] Так как при $n\gg 1$ имеем $n\,!=\sqrt{2\pi n}\left(\frac{n}{e}\right)^n$, выражение для $P(z_1)$ сводится при указанных условиях к

$$\sqrt{\frac{2}{\pi z}}\,z^z(z+\zeta)^{-\frac{z+\zeta}{2}}(z-\zeta)^{-\frac{z-\zeta}{2}}=\sqrt{\frac{2}{\pi z}}\left(1+\frac{\zeta}{z}\right)^{-\frac{z+\zeta}{2}}\left(1-\frac{\zeta}{z}\right)^{-\frac{z-\zeta}{2}}.$$

в последней $\bar{\lambda}=0$ (что характерно именно для одномерного случая) и $A=\frac{k}{\lambda^2}=\frac{k}{a^2z}$ в соответствии с (14b). Мы приходим, таким образом, к оправданию сделанного выше предположения о пропорциональности усилия F растяжению цепочки $\lambda-\bar{\lambda}$:

$$F=AT\lambda=\frac{kT}{a^2z}\lambda. \tag{17}$$

Если при этом нормальную длину цепочки определить как среднее квадратичное значение $\lambda_0=\sqrt{\overline{\lambda^2}}=a\sqrt{z}$, а модуль упругости E определить из соотношения

$$F=E\frac{\lambda}{\lambda_0},$$

то он оказывается равным

$$E=\frac{kT}{a\sqrt{z}}. \tag{17a}$$

Совершенно сходные результаты получаются при замене одномерной модели цепочки трехмерной, если считать все направления любого звена по отношению к предыдущему равновероятными. Пользуясь соответствующим решением трехмерной задачи диффузии и замечая, что формула (16) остается справедливой для каждой из трех слагающих вектора $\boldsymbol{\lambda}$ по координатным осям λ_x, λ_y, λ_z, если заменить в ней a^2 через $a^2\,\overline{\cos^2(\lambda, x)}=\frac{1}{3}a^2$, получаем

$$P(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)\,d\lambda_x d\lambda_y d\lambda_z=P(\lambda_x)\,d\lambda_x P(\lambda_y)\,d\lambda_y P(\lambda_z)\,d\lambda_z,$$

или

$$Q(\lambda)\,d\lambda=\frac{4\pi\lambda^2 d\lambda}{\left(\frac{4\pi}{3}a^2z\right)^{3/2}}e^{-\frac{3\lambda^2}{2a^2z}}, \tag{18}$$

где $Q(\lambda)\,d\lambda$ — вероятность того, что длина цепочки заключена в пределах между λ и $\lambda+d\lambda$, независимо от направления прямой, соединяющей ее концы.

Среднее значение $\bar{\lambda}$ оказывается при этом равным

$$\bar{\lambda}=a\sqrt{\frac{8z}{3\pi}},$$

Беря логарифм от него и замечая, что с точностью до величин второго порядка относительно $\frac{\zeta}{z}$ этот логарифм равен $\ln\frac{1}{\sqrt{2\pi z}}-\frac{\zeta^2}{2z}$, получаем $P=\frac{1}{\sqrt{2\pi z}}e^{-\frac{\zeta^2}{2z}}$, что, как нетрудно убедиться, эквивалентно (16).

тогда как

$$\overline{\lambda^2} = a^2 z,$$

так же как и в одномерном случае.

Выражению (18) для Q соответствует следующее выражение для энтропии:

$$S = k \ln Q = k \left[-\frac{\lambda^2}{\frac{2}{3} a^2 z} + 2 \ln \lambda \right] + \text{const}, \tag{18a}$$

из которого следует, согласно (12а),

$$F = 2kT \left[\frac{3\lambda}{2a^2 z} - \frac{1}{\lambda} \right]. \tag{19}$$

Таким образом, нормальная длина цепочки, при которой натяжение обращается в нуль, оказывается равной

$$\lambda_0 = a \sqrt{\frac{2z}{3}},$$

т. е. очень близкой к $\bar{\lambda}$. Если λ не очень сильно отличается от λ_0, то формулу (19) можно заменить приближенной

$$F = E \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0}, \tag{19a}$$

причем для модуля упругости получается значение

$$E = \frac{kT}{\lambda_0} = \frac{kT}{a \sqrt{\frac{2z}{3}}}, \tag{19b}$$

отличающееся лишь множителем $\sqrt{\frac{2}{3}}$ от (17а).

Изложенные выше результаты можно вывести более непосредственным образом, исходя из следующих соображений.

Представим себе, что молекула растягивается в направлении оси x под влиянием сил $\pm F$, действующих на ее концы. Такую же растягивающую пару сил должны, очевидно, испытывать все отдельные звенья ее. Поскольку эти звенья могут принимать независимо друг от друга любые ориентации, среднее значение проекции прямой, соединяющей концы молекулы в направлении x, может быть определено по формуле

$$\bar{\lambda}_x = za \overline{\cos \theta},$$

где $\overline{\cos\theta}$ — среднее значение косинуса угла θ, образуемого одним из звеньев с направлением x. Это среднее значение может быть вычислено по той же формуле Ланжевена

$$\overline{\cos\theta} = L\left(\frac{aF}{kT}\right) = \operatorname{cth}\frac{aF}{kT} - \frac{kT}{aF},$$

как и в случае ориентации электрического диполя с длиной a и зарядами $\pm e$ в электрическом поле $E = \frac{F}{e}$. В случае малости aF в сравнении с kT предыдущее выражение сводится к

$$\overline{\cos\theta} = \frac{aF}{3kT},$$

откуда следует

$$\bar{\lambda}_x = \frac{za^2}{3kT}F.$$

Эта формула совершенно аналогична формуле Дебая для поляризации дипольной жидкости или газа в относительно слабом внешнем электрическом поле. Переписывая ее в виде

$$F = \frac{3kT}{a^2 z}\bar{\lambda}_x$$

и заменяя $\bar{\lambda}_x$ через λ, получаем не что иное, как первый член в выражении силы натяжения молекулы через длину согласно формуле (19). Отсутствие второго члена объясняется тем, что предыдущая формула относится к проекции растяжения и силы в заданном направлении, тогда как формула (19) определяет величину силы в направлении прямой, соединяющей противоположные концы молекулы.

Результаты, совершенно сходные с предыдущими, получаются для молекулярной цепочки, соседние звенья которой сохраняют неизменный наклон по отношению друг к другу, определяемый валентным углом ω. А именно: формула (18) остается при этом в силе, если под величиной a подразумевать «эффективную» длину звена

$$a = l\sqrt{\frac{1+\cos\omega}{1-\cos\omega}},$$

где l — его истинная длина.

Поскольку при неизменности валентного угла величина последнего не играет существенной роли при определении вероятности различных конфигураций молекулярной цепочки (в предположении свободного вращения ее звеньев), мы вернемся к рассмотрению одномерного случая и оценим попутно влияние энтропийного фактора на растворимость высокополимерных молекул для этого простейшего случая, иллюстрируемого моделью «складного аршина». Так как каждое звено молекулы может в этих условиях иметь два противоположных направления (по отношению

к исходному звену), общее число различных конфигураций, которые может принимать линейная молекула, состоящая из z звеньев, равно 2^{z-1}. Этому соответствует конфигурационная энтропия $S=k(z-1)\ln 2$, или при $z \gg 1$

$$S = kz \ln 2.$$

Таким образом, растворимость рассматриваемых молекул выражается формулой

$$n = C_0 e^{z\left(\ln 2 - \frac{W_1}{kT}\right)},$$

которая приводит к тому же результату, что и более простая формула, не учитывающая энтропийного фактора, т. е. к экспоненциальному убыванию растворимости с возрастанием степени полимеризации до тех пор, пока выполняется неравенство $\frac{W_1}{kT} > \ln 2$ (что имеет место практически при всех доступных температурах).

Замена одномерной модели линейных макромолекул трехмерной моделью приводит лишь к замене $\ln 2$ несколько иным числом, зависящим от величины угла α, дополнительного к валентному ($\alpha = \pi - \omega$).

Мы не будем останавливаться более подробно на этом вопросе и рассмотрим теперь вопрос о конфигурациях высокополимерных молекул с кинетической точки зрения, т. е. определим время релаксации τ, в течение которого устанавливается нормальное (гауссовское) распределение совокупности одинаковых цепочек по длинам x, если первоначальное распределение было отлично от равновесного. Для этого один конец всех цепочек мы будем считать закрепленным неподвижно в точке (или плоскости) $x=0$; другой конец их может находиться в любой точке x, удовлетворяющей неравенствам

$$-az < x < az.$$

Обозначим число цепочек, свободные концы которых заключены в момент времени t между x и $x+dx$, через $n(t, x)dx$. Эти «свободные» концы можно трактовать как отдельные небольшие молекулы, диффундирующие в среде, образованной растворителем, и испытывающие со стороны закрепленных концов силу F, пропорциональную расстоянию x. Концентрация их $n(x, t)$ должна, следовательно, определяться обобщенным уравнением диффузии

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x}(\alpha n F), \qquad (20)$$

причем знак $+$ поставлен потому, что сила F имеет отрицательное направление; $\alpha = \frac{D}{kT}$ обозначает «подвижность» свободных концов.

Полагая в (20)

$$F = \frac{kT}{a^2 z} x,$$

получаем

$$\frac{1}{D}\frac{\partial n}{\partial t}=\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}+\frac{1}{a^2 z}\cdot\frac{\partial (xn)}{\partial x}. \tag{20a}$$

Если помножить это уравнение на x и проинтегрировать по x в пределах от $-az$ до $+az$, или практически от $-\infty$ до $+\infty$, то в связи с формулами

$$\int x\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}dx=\int x d\frac{\partial n}{\partial x}=\left[x\frac{\partial n}{\partial x}\right]_{-\infty}^{+\infty}-\int\frac{\partial n}{\partial x}dx=\left[x\frac{\partial n}{\partial x}-n\right]_{-\infty}^{+\infty}$$

и

$$\int x\frac{\partial (xn)}{\partial x}dx=[x^2 n]_{-\infty}^{+\infty}-\int xndx$$

получается следующее уравнение:

$$\frac{d\bar{x}}{dt}=-\frac{D}{a^2 z}\bar{x}, \tag{20b}$$

где

$$\bar{x}=\frac{\int xndx}{\int ndx}$$

обозначает среднюю длину цепочек в момент t.

Уравнение (20b) показывает, что эта средняя длина стремится к своему нормальному значению $\bar{x}=0$ (соответствующему равному числу свободных концов справа и слева от закрепленного) по формуле $\bar{x}=x_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$, причем время релаксации τ оказывается равным

$$\tau=\frac{a^2 z}{D}. \tag{21}$$

Если под свободными концами макромолекул подразумевать их крайние звенья, то для коэффициента диффузии их в растворителе можно воспользоваться обычным выражением

$$D=\frac{a^2}{6\tau'}, \tag{21a}$$

где $\tau'=\tau_0' e^{\frac{W}{kT}}$ — время релаксации растворителя.[19]

Таким образом, формула (21) может быть записана в виде

$$\tau=6z\tau'. \tag{21b}$$

[19] Коэффициент диффузии D, характеризующий относительное движение обоих концов макромолекулы, не следует смешивать с коэффициентом диффузии ее центра тяжести. Этот последний коэффициент должен быть, очевидно, тем меньше, чем больше z, т. е. чем больше длина макромолекулы.

Наиболее существенная ее черта заключается в пропорциональности времени релаксации полимерной молекулы (т. е. времени, в течение которого она принимает равновесную длину) числу ее звеньев z. Совершенно аналогичный результат получается и в трехмерном случае, на котором мы не будем останавливаться более подробно.

Следует заметить, что хотя последний расчет был выполнен нами для раствора макромолекул в обыкновенной жидкости, однако результаты его могут быть применены к концентрированному высокополимерному веществу, если считать каждую макромолекулу его растворенной в веществе, образованном всеми остальными. Поскольку связь между звеньями остальных молекул не влияет существенным образом на изменение конфигурации рассматриваемой молекулы, связь эту можно игнорировать, подразумевая под растворителем среду, образованную совокупностью всех остальных мономерных звеньев. Особенности такой среды должны полностью учитываться величиной времени релаксации мономера в формуле (21b).

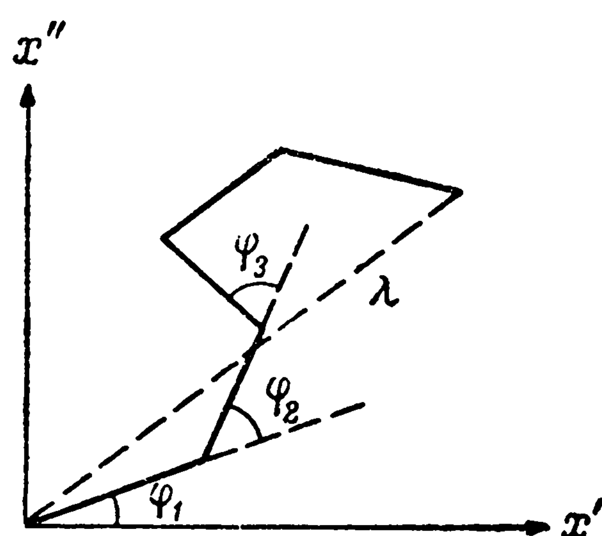


Рис. 56.

Приведенные выше расчеты относятся к случаю абсолютно гибких макромолекул со свободно вращающимися звеньями. Мы рассмотрим теперь вкратце, каким образом изменяются эти результаты при учете затрудненного вращения звеньев. Ввиду сложности этого вопроса мы разберем его на примере плоской модели (рис. 56). Обозначим угол между i-тым и $(i+1)$-вым звеном через φ_i (считая его положительным при вращении от последующего звена к предыдущему в сторону от оси x' к оси x'' и отрицательным в противоположном случае). Пользуясь методом комплексного переменного для характеристики векторов, лежащих в плоскости x', x'', мы можем определить каждое звено цепи комплексным числом $x_k = x_k' + i x_k'' = a e^{i\varphi_k}$, где φ_k — угол, образуемый направлением k-того звена с x'-й осью. Квадрат длины цепочки выразится при этом формулой

$$\lambda^2 = (x_1 + x_2 + \ldots + x_z)(x_1^* + x_2^* + \ldots + x_z^*),$$

где $x_k^* = a e^{-i\varphi_k}$. Последнее выражение можно переписать в виде

$$\lambda^2 = a^2 \left[z + \frac{1}{a^2} \sum_{i<k}\sum (x_i x_k^* + x_i^* x_k) \right].$$

Угол φ_k равен сумме углов $\varphi_1, \varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_{k-1}$. Таким образом, при $k > i$

$$x_i x_k^* = a^2 e^{-i(\varphi_{i+1} + \varphi_{i+2} + \ldots + \varphi_{k-1})}.$$

Переходя к среднему значению λ^2 для различных углов φ и замечая, что все члены ряда, содержащие синусы углов φ, обращаются в нуль (в предположении, что эти углы принимают с равной вероятностью положительные и отрицательные значения), получаем

$$\frac{\overline{\lambda^2}}{a^2}=z+2\sum_{i<k}\sum\overline{\cos(\varphi_{i+1}+\ldots+\varphi_{k-1})}=$$

$$=z+2\sum_{i<k}\sum\overline{\cos\varphi_{i+1}}\;\overline{\cos\varphi_{i+2}}\ldots\overline{\cos\varphi_{k-1}}.$$

Так как углы φ_k не зависят друг от друга, это выражение сводится к

$$\frac{\overline{\lambda^2}}{a^2}=z+2\sum_{i<k}\sum^{k=z}\zeta^{k-i-1},$$

где

$$\zeta=\overline{\cos\varphi_1}=\overline{\cos\varphi_2}=\ldots=\overline{\cos\varphi_{z-1}},$$

т. е., следовательно, к

$$\frac{\overline{\lambda^2}}{a^2}=z+\frac{2z\zeta}{1-\zeta}-\frac{2\zeta(1-\zeta^{z-1})}{(1-\zeta)^2},$$

или окончательно

$$\frac{\overline{\lambda^2}}{a^2}=z\frac{1+\zeta}{1-\zeta}-2\zeta\frac{1-\zeta^{z-1}}{(1-\zeta)^2}. \tag{22}$$

При больших значениях z вторым членом в этом выражении можно пренебречь в сравнении с первым, если только величина ζ не слишком близка к 1, т. е. если углы φ не слишком малы. В противном случае, полагая $\zeta=1-\delta$, где $\delta\ll 1$, имеем $\zeta^{z-1}\approx 1-(z-1)\delta+\frac{(z-1)(z-2)}{2}\delta^2$ и, следовательно, $\frac{\overline{\lambda^2}}{a^2}\approx z^2$.

Заметим, что формула

$$\overline{\lambda^2}=z\frac{1+\zeta}{1-\zeta}a^2 \tag{22a}$$

совпадает с формулой (15) для линейной модели («складного аршина»), если заменить в ней длину звена a на величину $a'=a\sqrt{\frac{1+\zeta}{1-\zeta}}$.

В случае трехмерной задачи, соответствующей модели закручиваемой ленты, путем значительно более сложных вычислений получается формула [20]

[20] Ср.: С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 1094, 1939.

$$\overline{\lambda^2} = a^2 z \frac{1+\zeta}{1-\zeta} \cdot \frac{1+\cos\omega}{1-\cos\omega} \approx a^2 \frac{2z}{1-\zeta} \cdot \frac{1+\cos\omega}{1-\cos\omega}, \tag{22b}$$

где ω — валентный угол, а ζ — среднее значение косинуса угла ε закручивания двух соседних звеньев молекулярной цепочки (ленты) по отношению друг к другу.

Множитель $(1-\cos\omega)$ в знаменателе соответствует тому факту, что закручивание цепочки приводит к ее изгибу лишь в случае, если смежные оси вращения (связи) наклонены друг по отношению к другу; если бы вместо зигзагообразной линии, изображенной на рис. 55, углеродный «хребет» макромолекулы был прямой линией ($\omega=180°$), она бы не согнулась в результате закручивания ε (как и в случае крутильной деформации прямого стержня). Формула (22b) не абсолютно точна, поскольку в этом случае ($\omega=180°$) она дает $\lambda=\infty$ вместо $\lambda=az$. Однако в связи с тем, что z весьма велико, она остается хорошим приближением даже при больших ω.

Если потенциальная энергия, связанная с этим закручиванием, может быть представлена в виде

$$U = \frac{1}{2} U_0 (1-\cos\varepsilon), \tag{23}$$

где U_0 — энергия активации, соответствующая переходу из транс- в цис-положение, то для $\zeta = \overline{\cos\varepsilon}$ получается выражение

$$\overline{\cos\varepsilon} = \frac{\int e^{-\frac{U}{kT}} \cos\varepsilon\, d\varepsilon}{\int e^{-\frac{U}{kT}} d\varepsilon} = \frac{\int e^{\frac{U_0 \cos\varepsilon}{2kT}} \cos\varepsilon\, d\varepsilon}{\int e^{\frac{U_0\cos\varepsilon}{2kT}} d\varepsilon}.$$

Оно отличается от формулы Ланжевена—Дебая отсутствием множителя $\sin\varepsilon$ в подынтегральной функции; это объясняется тем, что угол кручения ε соответствует одной степени свободы, тогда как угол ориентации θ теории Ланжевена—Дебая характеризует ориентацию в *пространстве*. Последнее выражение может быть точно вычислено с помощью бесселевых функций от мнимого аргумента. Мы ограничимся, однако, рассмотрением двух предельных случаев, соответствующих низким и высоким температурам. При этом температура будет считаться низкой, если параметр $\alpha = \frac{U_0}{2kT}$ велик по сравнению с 1, и высокой, если он имеет порядок 1 или меньше.

В первом случае угол ε остается, очевидно, малым. Мы можем поэтому заменить $\cos\varepsilon$ через $1-\frac{\varepsilon^2}{2}$, что дает

$$\overline{\cos\varepsilon} = \frac{\int e^{-\frac{\alpha\varepsilon^2}{2}} \left(1-\frac{\varepsilon^2}{2}\right) d\varepsilon}{\int e^{-\frac{\alpha\varepsilon^2}{2}} d\varepsilon}.$$

Ввиду быстрого спадания функции $e^{-\alpha \frac{\varepsilon^2}{2}}$ с увеличением $|\varepsilon|$ пределы интегрирования могут быть раздвинуты от $-\infty$ до $+\infty$; мы получаем, таким образом:

$$\zeta \equiv \overline{\cos \varepsilon} = 1 - \frac{1}{2\alpha} = 1 - \frac{kT}{U_0},$$

т. е.

$$1 - \zeta \approx \frac{kT}{U_0},$$

и, следовательно,

$$\overline{\lambda^2} \approx a^2 \frac{2zU_0 (1 + \cos \omega)}{kT (1 - \cos \omega)}. \tag{24}$$

При $U_0=3600$ кал./моль, как следует из опытов Дж. Кистяковского, эти формулы могут применяться к случаю комнатных температур.

В противоположном случае ($\alpha < 1$) вращение или кручение молекулы вокруг отдельных звеньев можно считать совершенно свободным, в соответствии с взглядами Марка и Куна, так что величина $\overline{\lambda^2}$ может быть выражена с достаточной точностью формулой

$$\overline{\lambda^2} = za^2 \frac{1 + \cos \omega}{1 - \cos \omega}, \tag{24a}$$

Таблица 11

z	$\sqrt{\overline{\lambda^2}}/a$, вычисленные	
	по формуле (24)	по формуле (24a)
16	8	14
100	22	38
1000	63	110

которая не содержит температуры [и которая получается из (22а) заменой ζ через $\cos \omega$].

В табл. 11 значения $\frac{\sqrt{\overline{\lambda^2}}}{a}$, вычисленные по формуле (24) для комнатной температуры $\left(\text{при } \frac{U_0}{kT} = 6\right)$, сопоставлены для различных z с теми, которые соответствуют гипотезе свободного вращения и определяются формулой (24а). Последние значения следует считать неправильными, если $\frac{U_0}{kT}$ имеет порядок нескольких единиц.

Следует заметить, что формула (24а) справедлива при не слишком малых значениях $1-\zeta$, удовлетворяющих условию $z(1-\zeta) \gg 1$. При $\zeta \approx 1$ величина $\overline{\lambda^2}$ оказывается пропорциональной не z, а z^2 (практически несгибаемая цепочка).

§ 7. Механические и термодинамические свойства каучукоподобных веществ

Высокомолекулярные вещества, состоящие из цепных молекул, проявляют в конденсированном состоянии (а также в некоторой мере в растворе достаточно большой концентрации) своеобразные механические свойства, заключающиеся в необычайно высокой эластичности по отношению к растяжению без изменения объема. Так, например, кусок резины может быть растянут в 10 раз и даже больше. Этот факт уже сам по себе замечателен; другим важным свойством этой каучукоподобной эластичности является то, что она соответствует чрезвычайно низким значениям модуля упругости. Для малых растяжений последний (отнесенный к исходному поперечному сечению образца) оказывается порядка 10 кГ/см^2, т. е. примерно в 100 000 раз меньше, чем модуль Юнга обычных твердых тел.

Необходимо при этом иметь в виду, что между растяжением резины и растяжением обычного упругого тела существует весьма важное различие, выражающееся в том, что в последнем случае поперечное сжатие не компенсирует продольного удлинения, так что последнее сопровождается увеличением объема, тогда как в случае растяжения резины объем остается практически неизменным. Это различие можно свести формальным образом к тому, что коэффициент Пуассона у обычных твердых тел меньше половины (обычно порядка 1/3), тогда как у резины и подобных ей «резинообразных» веществ он равен половине, т. е. имеет такое же значение, что и в случае несжимаемых жидкостей.

Следует заметить, что при всестороннем сжатии или растяжении резины она ведет себя как обыкновенное твердое или жидкое тело с модулем сжимаемости порядка 10^5—10^6 кГ/см^2; ее своеобразная высокая эластичность с модулем 10 кГ/см^2 проявляется, следовательно, лишь при таких деформациях, которые могут быть сведены к чистому изменению формы, т. е. сдвигам, не сопровождающимся изменением объема.

Таким образом, в отношении высокоэластической деформации резина ведет себя подобно несжимаемой жидкости, обладающей, однако, своеобразной упругостью формы. Эту упругость формы можно рассматривать как «обратимую, или релаксационную, текучесть» (см. § 7 гл. IV). Она характеризуется относительно малым релаксационным модулем сдвига G и соответствующим ему временем релаксации τ', или, точнее, двумя различными модулями G_1 и G_2 и коэффициентом вязкости η_2, соединенными подобно тому, как изображено на схеме рис. 32 (если обычная вязкость η_1, соответствующая необратимому течению, принимается бесконечной). Этот вопрос уже обсуждался с формальной точки зрения общей макроскопической теории в § 7 гл. IV, где было показано, что характерным отличием резины и каучукоподобных веществ от обычных твердых тел является предельная малость G_2 и η_2 по сравнению, соответственно, с G_1 (последний модуль — того же порядка величины, что в обычных твердых телах)

и η_1. Мы должны теперь исследовать этот же вопрос с точки зрения молекулярно-кинетической теории, основываясь на цепочечной модели высокополимерных молекул, рассмотренной в предыдущем параграфе в связи со свойствами разбавленных растворов таких молекул в обычных жидких растворителях. Каучук или любое каучукоподобное вещество в чистом (конденсированном) состоянии могут рассматриваться как раствор цепных макромолекул в растворителе, состоящем из этих же макромолекул. Чтобы описать количественно свойства такого тела, оказывается недостаточным знать свойства индивидуальных молекул; необходимым оказывается иметь некоторое представление об их взаимосвязи и взаимодействии.

Представляется очевидным, что в невулканизованном каучуке это взаимодействие должно сводиться к ван-дер-ваальсовским силам, действующим между отдельными звеньями различных молекул, находящимися в контакте друг с другом. Мы, разумеется, представляем себе, что молекулы перепутаны хаотическим образом, однако при нормальных условиях, соответствующих статистическому равновесию, молекулы должны быть скручены или сложены в точности таким же образом, как если бы они были свободны или растворены в обычной жидкости. Из этого, таким образом, следует, что каждая молекула должна соприкасаться с очень большим числом других молекул, причем каждое звено одной молекулы окружено несколькими (4—6) звеньями, принадлежащими другим молекулам, пересекающим друг друга в различных направлениях вблизи рассматриваемой точки.

Несмотря на такое переплетение, молекулы должны сохранять известную степень «индивидуальной» свободы, которая необходима им для достижения равновесной, сложенной или скрученной, формы за конечное время τ', которое может быть обозначено как «структурное время релаксации». Характер теплового движения каждой макромолекулы, обеспечивающего возможность достижения различных конфигураций, совместимых с заданными длинами отдельных звеньев и значениями валентных углов между ними, зависит, с одной стороны, от взаимодействия внутри данной молекулы между последовательными звеньями (т. е. валентных сил) и, с другой стороны, от взаимодействия между звеньями данной и окружающих молекул (ван-дер-ваальсовские силы); это движение, однако, не должно зависеть от способа, которым звенья другой молекулы связаны друг с другом. Из этого следует, что время релаксации для чистого полимерного вещества должно быть примерно таким же, как для разбавленного раствора этого вещества в полностью деполимеризованном растворителе, т. е. в жидкости, состоящей из мономерных молекул. В соответствии с этим оно может быть рассчитано с помощью формулы (21b) предыдущего параграфа. Полагая $z=1000$ и $\tau_1=10^{-11}$, что соответствует молекулярной жидкости при комнатной температуре, мы получим $\tau'\approx10^{-7}$ сек. Эта цифра хорошо согласуется с экспериментальными данными М. О. Корнфельда для каучука при комнатных температурах. При температуре $-60°C$ τ' становится порядка 1 сек. и каучук утрачивает присущую

ему высокоэластичность; хорошо известно, что после погружения в жидкий воздух он становится хрупким, как стекло.

«Структурное время релаксации» τ', определяющее скорость, с которой цепные макромолекулы стремятся восстановить свою нормальную скрученную конфигурацию, или, точнее, нормальное (гауссовское) распределение их эффективных длин, не следует путать с максвелловским временем релаксации τ, определяющим коэффициент вязкости η_1 для обычного необратимого течения в соответствии с формулой $\eta_1 = G_1 \tau$. При обычных условиях (комнатной температуре) $\tau \gg \tau'$, что следует из огромной, практически неизмеримой, вязкости каучука. Его текучесть становится заметной лишь при повышенных температурах; следует, однако, иметь в виду, что при высоких температурах каучук должен практически полностью деполимеризоваться, так что нельзя рассчитывать на установление простого соотношения между вязкостью η_1 и температурой. Исследуя длинноцепные парафины с относительно малыми значениями z, Флори экспериментально показал,[21] что зависимость η (равной η_1) от T выражается обычной формулой

$$\eta = Ae^{\frac{W}{kT}},$$

где энергия активации W не зависит от z, тогда как множитель A возрастает с z экспоненциально, по формуле

$$A = A_0 e^{\alpha z}. \tag{25}$$

Последний результат, согласно Эйрингу и Кауцманну,[22] объясняется тем обстоятельством, что длинные молекулярные цепочки перемещаются не как одно целое, а, так сказать, «частями», причем в каждом парциальном перемещении участвует ограниченное число звеньев. Этот процесс можно сравнить с перемещением гусеницы. При таких условиях энергия активации должна быть пропорциональна числу звеньев, участвующих в элементарном перемещении z_1, и не должна зависеть от z, если $z \gg z_1$. Полагая $W = Uz_1$, где U — энергия активации для простых углеводородов (например, метана или этана), Эйринг получает для z_1 значения порядка 6—8.

Экспоненциальная зависимость множителя A от числа звеньев z, найденная на опыте Флори, не получает объяснения в схеме Эйринга. Она может быть объяснена на основании соображений, которые были рассмотрены нами выше при исследовании вопроса о зависимости вязкости раствора макромолекул в обыкновенной жидкости от концентрации этих

---

[21] P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1940.
[22] H. Eyring, W. Kauzmann, J. Amer. Chem. Soc., 62, 3113, 1940.

макромолекул. Согласно формуле Эйнштейна, увеличение концентрации на dn увеличивает вязкость на величину

$$d\eta = \eta_0 \gamma \varphi dn,$$

где η_0 — значение η при $n=0$.

Этот результат относится лишь к случаю очень малых концентраций. Обобщение его на случай высоких концентраций растворенного вещества может быть получено наиболее простым и естественным образом путем замены η_0 в правой части последней формулы на η. Если при этом γ и φ не зависят от n, то путем интегрирования получаемого уравнения находим

$$\eta = \eta_0 e^{\gamma \varphi n}.$$

Замечая, что φ представляет собой объем одной макромолекулы, а n — число их в единице объема, получаем

$$\eta = \eta_0 e^{\gamma}.$$

Далее, согласно формуле (11а) для стержневидных частиц с $z \geqslant 10^2$, имеем

$$\gamma = \frac{z}{2 \ln z}, \tag{25a}$$

тогда как результаты Флори могут быть представлены эмпирической формулой

$$\gamma = \frac{\sqrt{z}}{4}.$$

Несоответствие этой формулы теоретической формуле (25а) может быть обусловлено частичным скручиванием молекулярных цепочек.

Применяя эту теорию к случаю каучука и других высокополимеров, необходимо принять во внимание уменьшение степени полимеризации z с повышением температуры. Полагая

$$z = z_0 e^{\frac{U}{kT}},$$

где $z_0 \sim 1$, а U — энергия полимеризации, мы получим в предыдущей формуле сложную зависимость типа найденной на опыте Уотертоном (Waterton).

С точки зрения строгой термодинамической теории каучукоподобное состояние полимерного вещества не всегда является стабильным. В соответствии с соображениями, изложенными в § 8 гл. III, его следовало бы назвать «относительно стабильным», тогда как абсолютно стабильное состояние соответствует в том же температурном интервале абсолютному минимуму свободной энергии, будучи либо жидким состоянием со сравнительно простой молекулярной структурой, либо кристаллическим.

Рассмотрим, например, поведение серы. При нагревании до температуры, превосходящей 150°С, она превращается из прозрачной жидкости с низкой вязкостью в коричневую жидкость с очень высокой вязкостью. Это превращение объясняется следующим образом. В кристаллическом или расплавленном состоянии при температуре ниже 150°С молекулы серы состоят из 8 атомов, образующих замкнутый восьмиугольник (точнее, два квадрата, один из которых расположен на вершине другого и повернут по отношению к нему на угол 45°). Выше 150°С эти восьмиугольники размыкаются и превращаются в открытые цепи с двумя свободными валентностями на концах. За счет этих свободных валентностей такие цепочки полимеризуются, образуя цепи, состоящие из очень большого числа последовательно связанных атомов ($z=8z_1$, где z_1 — порядка 10—100—1000). Эта полимеризация приводит к огромному росту вязкости.

Если такую жидкость быстро охладить, она не восстанавливает свою исходную структуру [если только не выдерживается достаточно долго вблизи точки превращения (150°С)], но остается в полимеризованном состоянии и становится при достаточном охлаждении (до комнатной температуры и даже ниже) каучукоподобной. Это объясняется тем, что восстановление исходной кольцевой структуры молекул серы, являющееся необходимой предпосылкой для ее превращения в обычную (текучую) жидкость или кристалл, требует разрыва полимерных цепочек, т. е. сопряжено с большой энергией активации U и в соответствии с этим происходит с относительно малой скоростью. При понижении температуры степень полимеризации z и вязкость η возрастают, так что переохлажденная полимерная сера становится подлинно каучукоподобным телом, если только температура не слишком мала и структурное время релаксации τ' не становится порядка секунд или минут; при этом высокая эластичность исчезает, так же как в замороженной резине.

Изложенная концепция, которая, бесспорно, верна применительно к каучукоподобному состоянию серы, может быть неприложима к таким высокополимерным веществам (включая и обычный каучук), которые могут кристаллизоваться без фундаментальной перестройки молекул, просто за счет выпрямления и параллельной упаковки молекулярных цепочек. Реальная длина последних не имеет для кристаллической структуры никакого значения, так как элементарная ячейка содержит, как правило, лишь немного (по меньшей мере две) мономерных групп, тогда как концевые звенья каждой цепи остаются в своего рода «сингулярном» (не полностью упорядоченном) положении. Эта точка зрения основывается не только на данных рентгенографического анализа кристаллизованного каучука, но также на том факте, что характерная кристаллическая структура частично достигается, когда обычно аморфный каучук растягивается на 200—300%. Такая частичная кристаллизация в результате растяжения может быть объяснена с молекулярно-кинетической точки зрения возникающим более или менее параллельным расположением молекулярных цепей, облегчающим дальнейшее увеличение регулярности за счет спон-

танной переупаковки, обусловленной тепловым движением. Она может быть объяснена также с термодинамической точки зрения как результат повышения температуры кристаллизации за счет приложения растягивающей силы, в согласии с уравнением

$$\frac{dT}{dF} = -\frac{T\Delta L}{Q}, \tag{26}$$

где ΔL — изменение длины, обусловленное кристаллизацией при заданном значении растягивающей силы, а Q — результирующая скрытая теплота. Это уравнение получается так же, как уравнение Клаузиуса—Клапейрона, если удельные термодинамические потенциалы φ_i ($i=1$, 2) рассматриваются как функции T и F и одновременно принимается во внимание соотношение $L_i = \partial\varphi_i/\partial F$, вытекающее из выражения FdL для работы, выполняемой системой при растяжении внешней силой F (принимаемой положительной в случае именно растяжения) на величину dL. Соответствующее изменение свободной энергии Ψ дается равенством $d\Psi = FdL$ или в общем случае формулой

$$d\Psi = FdL - SdT,$$

где S — энтропия; определяя термодинамический потенциал

$$\Phi = \Psi - LF,$$

мы, таким образом, получим

$$d\Phi = -LdF - SdT,$$

откуда $L = -\partial\Phi/\partial F$. Равновесие между аморфной и кристаллической фазами определяется условием

$$\varphi_1(T, F) = \varphi_2(T, F),$$

откуда непосредственным дифференцированием получается (26), поскольку $Q = T\Delta S$. При рассмотрении перехода от кристаллической к аморфной фазе Q положительно. Этот переход (плавление) при постоянном значении F соответствует уменьшению длины ($\Delta L < 0$), так что $dT/dF > 0$.

Уравнение (26) еще не было проверено количественно, так как подобная проверка требует очень точного измерения как ΔL, так и Q. Кроме того, следует иметь в виду, что каучук не является строго гомогенным веществом. Он состоит из большого числа макромолекул различной длины (степени полимеризации), из чего следует, что он должен характеризоваться не определенной точкой кристаллизации, а скорее некоторым температурным интервалом, соответствующим (для заданного значения F) постепенной кристаллизации.

Этот результат согласуется с экспериментальными фактами, выявляемыми не только рентгенографически, но и по нарастанию жесткости кау-

чука при усилении его растяжения (полностью закристаллизовавшееся вещество вовсе лишено своей характерной высокой эластичности).

С изложенной точки зрения следует, что растяжение каучука должно сопровождаться нагреванием в результате (постепенного) выделения скрытой теплоты кристаллизации. Это предсказание также согласуется с экспериментальными фактами; разогрев каучука и других каучукоподобных веществ при растяжении представляет резкий контраст с охлаждением обычных тел в тех же условиях.[23]

§ 8. Упругость каучукоподобных веществ

Несмотря на это согласие, последняя теория вряд ли может быть признана полностью удовлетворительной, потому что она не принимает во внимание характерные механические свойства каучука, в частности его высокую эластичность, и не дает корреляции этих механических свойств с термодинамическими.

Однако последние можно объяснить, не прибегая к рассмотрению процесса кристаллизации, на основе той картины структуры и теплового движения цепных макромолекул, которая была развита в § 5 для случая растворов и которая, как было показано в предыдущем параграфе, применима, с некоторыми модификациями, в случае чистых полимеров в каучукоподобном состоянии.

С молекулярно-кинетической точки зрения характерные особенности этого состояния обусловлены тенденцией цепных макромолекул, в результате их внутримолекулярного теплового движения, принимать скрученные (сложенные) формы, соответствующие уменьшению эффективной длины $\bar{\lambda}$ по сравнению с ее максимальным значением в полностью растянутом состоянии ($\lambda_{max}=az$). Единственное отличие поведения таких молекул в разбавленном растворе от поведения в конденсированной фазе чистого полимера состоит в том, что в первом случае макромолекула может быть растянута как кинетическими силами, обусловленными вязким течением растворителя с некоторым градиентом скорости, так и статическими силами электрического происхождения, приложенными (в противоположных направлениях) к ее концам, в то время как в последнем случае, за счет практически бесконечной вязкости полимера, такие статические силы могут вызываться и передаваться (ван-дер-ваальсовским) взаимодействием между макромолекулами.

Когда разбавленный раствор полимерных молекул в обычном жидком растворителе растянут в одном направлении, например при продавливании раствора через узкое отверстие, макромолекулы должны ориентиро-

[23] Сходство этих условий, однако, чисто кажущееся. При растяжении обычного твердого тела его объем увеличивается и сопутствующее охлаждение связано с результирующим увеличением потенциальной энергии, тогда как в случае каучука объем и соответственно потенциальная энергия молекулярных сил практически под действием растяжения не изменяются.

ваться и вытягиваться в направлении течения — за счет возникающего вязкого напряжения, но только на время истечения, с возвратом к их обычному дезориентированному и скрученному состоянию как только жидкость возвращается в состояние покоя, или, точнее, по истечении некоторого времени релаксации τ', которое было рассмотрено выше. Если, с другой стороны, растягивать кусок резины, прилагая растягивающую силу (или, скорее, две таких противоположно направленных силы) к его концам, возникающие ориентация и растяжение макромолекул сохраняют постоянную величину, соответствующую равновесию между внешним усилием и внутренними силами, обусловленными тенденцией макромолекул к скручиванию, т. е. их внутримолекулярным тепловым движением. На первый взгляд может показаться, что это утверждение противоречит теоретическим заключениям предыдущего параграфа о том, что время релаксации τ' в случае полимера в конденсированном состоянии должно быть того же порядка, что и в разбавленном растворе его макромолекул, поскольку последние в обоих случаях должны были бы вернуться к своей беспорядочной неориентированной и скрученной упаковке в течение практически того же промежутка времени (10^{-7} сек. для резины при комнатной температуре).

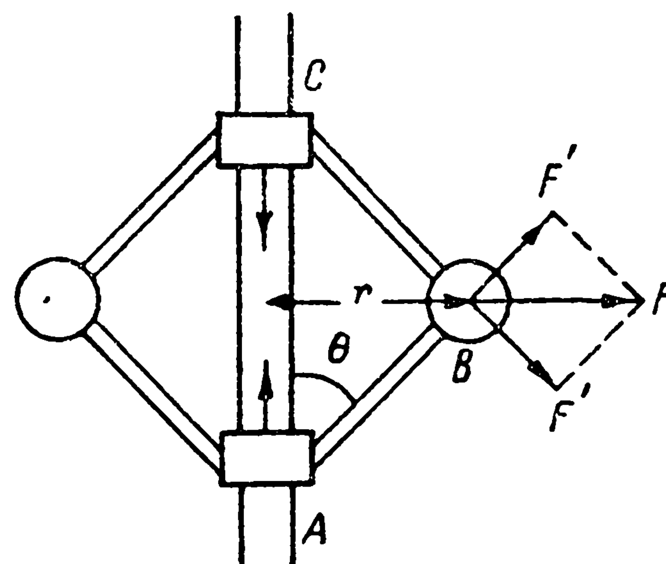


Рис. 57.

Это было бы верно, однако, лишь если бы в обоих случаях макромолекулы не были подвержены действию сил, обусловленных окружающими макромолекулами, после того как деформация достигла своего предельного значения. Это условие действительно выполняется в случае разбавленных растворов, где каждая макромолекула окружена обычными простыми молекулами и где вязкость поэтому сравнительно мала. В конденсированном полимере, с другой стороны, вязкость настолько велика, что центры тяжести макромолекул не могут переупаковаться за конечный период времени. Поэтому без «поступательной переупаковки» эффективное внутреннее переустройство макромолекул, которое изменило бы их эффективную длину или степень ориентации, невозможно. Если рассматривать только это внутреннее переустройство, то макромолекулы ведут себя таким же образом, как если бы они были погружены в простой растворитель, но находились под действием постоянного растягивающего усилия, определяемого результирующей деформацией образца.

Это кинетическое происхождение растягивающей силы в растянутой резине и других каучукоподобных веществах может быть проиллюстрировано на примере работы центробежного регулятора (рис. 57), соответствующего двум последовательным звеньям молекулярной цепи. Если регулятор свободно вращается с линейной скоростью v, возникает центробежная сила mv^2/r, действующая в направлении, перпендикуляр-

ном оси вращения (r — расстояние от последней до движущейся массы m).

Пусть θ обозначает угол между осью вращения (которая соответствует среднему направлению оси цепочки около заданной точки) и двумя связями, изображенными на рис. 57 плечами AB и BC регулятора. Сила F эквивалентна двум силам, действующим в направлениях AB и CB и равным

$$F' = \frac{F}{2\sin\theta}.$$

Разлагая их на две составляющие, действующие в направлениях, перпендикулярном и параллельном оси вращения, мы получим для параллельной составляющей

$$F'_{\parallel} = F'\cos\theta = \frac{1}{2}F\operatorname{ctg}\theta = \frac{mv^2}{2r}\operatorname{ctg}\theta,$$

или, поскольку $r = a\sin\theta$ $(a = AB = BC)$,

$$F'_{\parallel} = \frac{mv^2}{2a}\cdot\frac{\cos\theta}{\sin^2\theta}.$$

Эта сила или, скорее, эти две силы, действующие в противоположных направлениях и приложенные к точкам A и C, стремятся сблизить их и, таким образом, соответствуют сжимающему усилию, направленному вдоль оси молекулы и пропорциональному кинетической энергии вращения $\frac{mv^2}{2}$, т. е., следовательно, температуре, если это вращение представляет собой тепловое движение упомянутых смежных связей.

Этот результат не изменится, если свободное вращение (которое в действительности не может иметь места) заменить крутильными колебаниями, к которым должно сводиться тепловое движение отдельных звеньев, если принять во внимание их взаимодействие с более отдаленными звеньями той же макромолекулы или со звеньями соседних макромолекул (поскольку величина центробежной силы $\frac{mv^2}{r}$ зависит от квадрата скорости, но не от направления движения).

Мы видим, таким образом, что если концы молекулярной цепи удерживаются на фиксированном расстоянии друг от друга за счет их взаимодействия с другими макромолекулами, которые передают друг другу растягивающее усилие, оказываемое внешними силами, то цепочка в результате тепловых колебаний ее звеньев создает напряжение, пропорциональное абсолютной температуре. Представляется ясным, далее, что это напряжение не подвержено воздействию со стороны других макромолекул, коль скоро оно само не изменяет характер теплового движения. Наконец, следует заметить, что оно не предотвращает ни изменения

макромолекулами их конфигурации, ни, по крайней мере, если ограничиться порядком величины, времени релаксации τ', характеризующего кинетику этого процесса, если только последний не связан с таким движением центров тяжести макромолекул, которое предотвращено практически бесконечной поступательной вязкостью.

Детальный анализ этого вопроса возможен лишь после того, как будет достигнуто более ясное понимание связи между поступательным движением центров тяжести сложных молекул и сопутствующим изменением их ориентаций и внутренних конфигураций (в случае гибких макромолекул), которое было намечено в самых общих чертах в гл. V.

Оставляя этот вопрос, мы рассмотрим теперь количественный аспект теории механических и термомеханических свойств каучука и сходных веществ на основе термодинамических соображений, введенных нами для описания индивидуальных цепных макромолекул в § 5.

Эти соображения были впервые выдвинуты Мейером в 1932 г. и Вёлишем (который, однако, считал молекулярные цепочки жесткими) и затем развиты Куном, Марком, Гутом и автором этих строк.[24] Мейер и Вёлиш не принимали во внимание возможность частичной кристаллизации каучука при сильных растяжениях и полагали далее, что при подобной деформации остается неизменной вместе с объемом тела и его внутренняя (потенциальная) энергия W. Отсюда следует, что упругая сила, противодействующая деформации, связана не с увеличением потенциальной энергии, как в случае обычных твердых тел, а с уменьшением энтропии, подобно тому как это имеет место в идеальных газах. В самом деле, обозначая свободную энергию куска резины через $\Psi = W - TS$, а его удлинение через ΔL, мы можем выразить упругую силу, возникающую при этом удлинении без изменения объема, по формуле

$$F = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial L}\right)_{V, T},$$

или, следовательно, поскольку энергия W зависит только от объема V, а не от удлинения,

$$F = -T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V, T}. \tag{26a}$$

Так как F представляет собой положительную величину, энтропия S должна у м е н ь ш а т ь с я с увеличением длины. Отсюда следует, что при а д и а б а т и ч е с к о м растяжении резины последняя должна нагреваться благодаря выделению «структурной теплоты», т. е. теплоты, связанной с изменением структуры, даже если каучук остается в аморф-

[24] K. H. M e y e r, G. S u v i c h und E. V a l k o, K o l l o i d - Z., 59, 208, 1932; E. W ö h l i s c h, Verhandl. Physiol. und Mediz. Ges. Wurzburg, 1, 53, 1927; Z. Biologie, 87, 353, 1928; E. G u t h und H. M a r k, Mh. Chem., 65, 93, 1934; W. K u h n, Kolloid-Z., 76, 258, 1936; J. F r e n k e l, Acta Physicochimica URSS, 9, 235, 1938.

ном состоянии. Этот своеобразный термодинамический эффект в действительности наблюдается у резины и у подобных ей тел (в частности, в мышцах), представляя разительный контраст с поведением обычных твердых тел, которые при адиабатическом удлинении испытывают охлаждение, обусловленное переходом тепловой энергии в потенциальную.

Аналогичное охлаждение при адиабатическом расширении испытывают и газообразные вещества. Однако в этом случае охлаждение обусловливается затратой кинетической энергии теплового движения молекул на внешнюю работу. Формально дело обстоит здесь так же, как и в случае резины, т. е. изменение температуры газа при адиабатическом изменении объема связано с изменением его энтропии (а не энергии). Разница по сравнению со случаем резины заключается в том, что изменение энтропии резины зависит от изменения формы, а не объема, как в случае газа, и что это изменение сводится к уменьшению при удлинении, тогда как в случае газа энтропия увеличивается при увеличении объема.

Молекулярный механизм этого эффекта охлаждения или нагревания может быть понят при рассмотрении изменения скорости молекул газа, отраженных стенкой движущегося поршня. В случае растянутого каучука внешние силы сводятся к натяжению и выполненная ими работа при дальнейшем адиабатическом растяжении соответствующего куска резины превращается в тепло. Соответствующий молекулярный механизм может быть снова проиллюстрирован на модели центробежного регулятора (рис. 57): когда расстояние AC увеличивается, что соответствует растяжению молекулярной цепи, т. е. когда расстояние r от оси вращения уменьшается, скорость вращения должна возрасти (как следствие закона сохранения момента вращения mr^2v), и наоборот.

Рассматриваемый термомеханический эффект можно определить количественным образом, исходя из уравнения второго начала термодинамики

$$TdS = dW - FdL + pdV. \qquad (26b)$$

Считая объем и полную энтропию неизменными, получаем

$$dW = FdL,$$

или, так как $dW = c_V dT$ (c_V — теплоемкость при постоянном объеме),

$$dT = \frac{F}{c_V} dL. \qquad (26c)$$

Опытные данные, относящиеся к малым удлинениям, находятся в удовлетворительном согласии с этим соотношением, подтверждая правильность лежащего в его основе предположения о независимости W от L при $V = \text{const}$. Они подтверждают также пропорциональность упругой силы абсолютной температуре тела (в ограниченном интервале), которая вытекает из формулы (26a) в связи с независимостью S от T. Последнее обстоятельство непосредственно следует из сопоставления формулы (26a)

с соотношением $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,S} = -\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{V,T}$, вытекающим из дифференциального выражения для свободной энергии

$$d\Psi = -SdT - pdV + FdL.$$

Что же касается зависимости S от L, то из наблюдаемой на опыте пропорциональности между F и L (в пределах не слишком больших удлинений) вытекает, что энтропия представляет собой квадратичную функцию удлинения

$$S = -\frac{1}{2} A (L - L_0)^2,$$

где L_0 — длина нерастянутого образца.

Таким образом, исходя из гипотезы о независимости энергии куска резины от его формы, мы приходим к тем же самым соотношениям, которые были получены в предыдущем параграфе для отдельной макромолекулы каучука в разбавленном растворе и которые в общих чертах согласуются с опытными данными.

Это обстоятельство может быть попросту объяснено тем фактом, что коль скоро энергия взаимодействия макромолекул, образующих кусок резины, остается неизменной (при постоянстве объема), его тепловые и механические свойства могут считаться аддитивными. Это относится, в частности, и к энтропии S, которая может быть определена как сумма энтропий индивидуальных молекул s или произведение среднего значения s на число молекул N.

Для количественного определения этой энтропии необходимо сделать определенные предположения о конфигурации макромолекул в нерастянутом образце. Предположим для простоты, что последний имеет форму шара с диаметром L_0 и что средняя эффективная длина $\lambda_0 = a\sqrt{z}$ (что соответствует, строго говоря, одномерной модели «складного аршина»).

Примем далее, что при растяжении образца до длины L эффективная длина молекул (в соответствующем направлении) увеличивается в среднем в том же отношении

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{L}{L_0}.$$

Это соответствует уменьшению энтропии каждой макромолекулы на величину

$$-\frac{k(\lambda - \lambda_0)^2}{a^2 z} = \frac{k(\lambda - \lambda_0)^2}{\lambda_0^2},$$

согласно (14), и соответственно уменьшению энтропии всего тела на величину

$$S - S_0 = -Nk \frac{(L - L_0)^2}{L_0^2}.$$

Таким образом, согласно (26а), мы получим следующее выражение для результирующего упругого натяжения:

$$F=\frac{2RT}{L_0^2}(L-L_0), \tag{27}$$

где $R=kN$.

Отношение F к исходному значению поперечного сечения образца $\frac{\pi L_0{}^2}{4}$ может быть определено как нормальное напряжение, а коэффициент пропорциональности между ним и относительным удлинением $\frac{(L-L_0)}{L_0}$

$$E=\frac{2RT}{\frac{1}{4}\pi L_0^3}$$

как исходное значение модуля упругости (Юнга).

Замечая, что $\frac{1}{6}\ \pi L_0^3=V$, получим

$$E=\frac{4}{3}\frac{RT}{V}, \tag{27a}$$

или

$$E=\frac{4}{3}\frac{nkT}{z},$$

где n — общее число мономерных звеньев в единице объема. Таким образом, модуль упругости куска резины приблизительно равен давлению, которое он оказывал бы, не будучи деполимеризованным, в газообразном состоянии при той же температуре и концентрации.

Полагая $n=10^{22}$ (что соответствует обычной концентрации обыкновенных «микромолекул» в конденсированном теле) и $T=300°\text{K}$ ($kT=4\cdot10^{-14}$), получим

$$E\approx\frac{5\cdot10^8}{z}\ \text{дин/см}^2=\frac{500}{z}\ \text{кГ/см}^2.$$

Этот результат по порядку величины согласуется с опытными данными. О точном количественном согласии вряд ли можно говорить при том упрощенном методе вычисления, который был применен выше.

Лучшее приближение к реальным условиям может быть получено, если рассматривать молекулярные цепочки как трехмерные системы. Если на значения углов между последовательными звеньями не наложены никакие ограничения, энтропия макромолекулы может быть определена как функция ее эффективной длины по формуле (18а). Умножая ее на N и заменяя kN на R и λ_0 на $\frac{\lambda_0 L}{L_0}$, получим, если $\lambda_0=a\sqrt{\frac{2z}{3}}$,

$$S=R\left(-\frac{L}{L_0^2}+2\ln\frac{L}{L_0}\right), \tag{28}$$

откуда

$$F = 2RT\left(\frac{L}{L_0^2} - \frac{1}{L}\right). \tag{28a}$$

Это выражение соответствует определению L_0 как равновесного значения L, при котором F становится равно нулю. Для малых значений разности $L - L_0$ оно сводится к уравнению

$$F = \frac{4RT}{L_0^2}(L - L_0),$$

которое отличается от (27) только множителем 2 и соответствует «начальному» модулю упругости

$$E = \frac{8}{3}\frac{RT}{V}. \tag{28b}$$

В числе прочих преимуществ выражения (28) следует отметить то, что оно очевидным образом иллюстрирует асимметрию соотношения между деформацией и силой для деформаций противоположного знака, т. е. растяжений и сжатий (односторонних). К тому же оно не ограничено областью малых деформаций, как выражение (27).

Предыдущие выкладки для E основаны на предположении, что индивидуальные молекулы каучука удлиняются в направлении растягивающей силы в той же мере, что и образуемый ими образец в целом. Однако ясно, что это соотношение не может выполняться точно. В самом деле, те молекулы, которые с самого начала уже были вытянуты в направлении приложенного усилия, более не могут вытянуться.

Связь между деформацией единичных молекул и образца в целом может быть установлена следующим более строгим путем.[25]

В нерастянутом состоянии распределение молекул может быть описано, согласно формуле (18), законом Гаусса

$$dP_0 = Ce^{-\gamma^2(x^2+y^2+z^2)}dxdydz, \tag{29}$$

где $C = \left(\frac{\gamma}{\sqrt{\pi}}\right)^3$ и $\gamma^2 = \frac{3}{2a^2z}$. Как известно, это выражение представляет собой вероятность того, что один конец молекулы имеет по отношению к другому координаты, заключенные в интервале dx, dy, dz. Предположим теперь, что при растяжении образца в направлении оси x в отношении $\alpha = \frac{L}{L_0}$ и одновременном сжатии в направлении осей y и z в отношении $\sqrt{\alpha}$ (что соответствует неизменности объема), это изотропное распределение молекул по их конфигурациям заменяется анизотропным распределением того же гауссовского типа

$$dP = Ce^{-\gamma\left[\frac{x^2}{\alpha^2} + \alpha(y^2+z^2)\right]}dxdydz. \tag{29a}$$

[25] Ср.: W. Kuhn, Kolloid-Z., **68**, 2, 1934; **76**, 258, 1936, а также — F. T. Wall, J. Chem. Phys., **10**, 1932, 1942.

Физический смысл этого допущения тот же, что и в случае сделанного раньше простого допущения о пропорциональности между растяжениями отдельных молекул и всего образца; оно обладает, однако, тем преимуществом, что принимает во внимание статистический характер распределения молекул как в нормальном, так и в растянутом состоянии образца. Энтропия отдельной молекулы, как функция x, y и z, дается в этих случаях одним и тем же выражением

$$s = k \ln \frac{dP_0}{dxdydz} = k \ln C - k\gamma^2 (x^2 + y^2 + z^2).$$

Энтропия же всей системы может быть определена как сумма этих выражений, т. е. формулой

$$S_0 = \int s dP_0$$

в случае нерастянутого образца и формулой

$$S = \int s dP$$

в случае растянутого.

Подставляя сюда предыдущие выражения для dP_0 и dP, получаем после простых вычислений

$$S - S_0 = Nk\left[\frac{3}{2} - \left(\frac{\alpha^2}{2} + \frac{1}{\alpha}\right)\right],$$

т. е.

$$S - S_0 = \frac{R}{2}\left[3 - \frac{L^2}{L_0^2} - \frac{2L_0}{L}\right]. \tag{30}$$

Это выражение отличается от (28) тем, что логарифмический член $\ln\left(\frac{L_0}{L}\right)$ заменен отношением $\frac{L_0}{L}$. Воспользовавшись уравнением (26), мы получим из (30) следующее выражение для растягивающей силы:

$$F = RT\left(\frac{L}{L_0^2} - \frac{L_0}{L^2}\right), \tag{30а}$$

которое практически идентично (28а).

Введение ограничения, связанного с постоянным значением валентного угла, не влияет существенным образом на предыдущие результаты; нужно лишь ввести «эффективную» длину звена a, определяемую попросту как $l\sqrt{\frac{1+\cos\omega}{1-\cos\omega}}$. Однако рассмотренная теория должна быть модифицирована более серьезным образом, если мы хотим принять во внимание заторможенное вращение (вращательные качания) отдельных звеньев цепочки, обусловленное взаимным отталкиванием боковых групп, связанных с углерод-

ными атомами «хребта» цепи, и характеризуемое энергией активации U_0 цисконфигурации (трансконфигурация рассматривается при этом как нормальная). В этом случае модуль упругости может быть определен весьма просто с помощью уже использованной аналогии между конфигурацией молекулярной цепочки и диффузией.

Полагая

$$\bar{\lambda}^2 = 6Dz$$

(время t заменяется общим числом звеньев) и пользуясь формулой (22), получаем

$$D = \frac{a^2 z (1 + \cos\omega)}{3(1 - \zeta)(1 - \cos\omega)}.$$

Статистическая длина цепочки, растягиваемой внешней силой f, может быть определена с помощью формулы

$$\bar{\Delta} \doteq \frac{D}{kT} fz$$

для среднего перемещения частицы за время z в направлении силы f $\left(\frac{D}{kT} = \alpha \text{ — подвижность частицы}\right)$. Мерой модуля упругости является при этом отношение $\frac{f}{\bar{\Delta}}$, которое в нашем случае оказывается равным

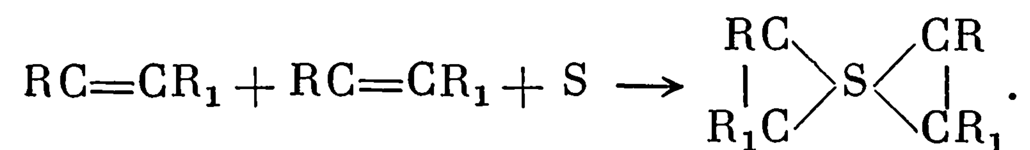
$$\frac{3kT(1 - \cos\omega)(1 - \zeta)}{za^2(1 + \cos\omega)} = \frac{3(1 - \cos\omega)}{za^2 U_0} \cdot \frac{(kT)^2}{(1 + \cos\omega)},$$

тогда как в случае свободного вращения звеньев оно равно

$$\frac{kT}{a^2 z} \cdot \frac{1 - \cos\omega}{1 + \cos\omega}.$$

Таким образом, при затрудненном вращении звеньев модуль упругости оказывается уменьшенным в отношении $\frac{3kT}{U_0}$ и, кроме того, пропорциональным не первой, а второй степени температуры.[26]

Резина получается из каучука (натурального и синтетического) путем процесса, называемого **в у л к а н и з а ц и е й** и состоящего в введении атомов серы, которые связывают друг с другом разные молекулярные цепочки в случае, если последние содержат двойные связи, согласно схеме



[26] Этот результат подтверждается измерениями В. А. Каргина (доклад на конференции по высокомолекулярным соединениям, 1943).

Число подобных боковых связей на каждую цепочку зависит от числа ненасыщенных звеньев (содержащих двойные связи) и от числа введенных атомов серы. В случае вулканизованной резины оно составляет обычно $\sim 1\%$.

Вулканизация приводит к резкому возрастанию вязкости резины и увеличению ее «твердости», т. е. модуля упругости (сдвига). С дальнейшим возрастанием содержания серы молекулярные цепочки соединяются друг с другом в трехмерную сетку, в результате чего характерная для резины высокая эластичность совершенно утрачивается. Вместо резины при этом получается твердое тело с обычными механическими свойствами — эбонит.

Причину этих изменений легко объяснить, исходя из предположения, что отдельные участки каждой молекулярной цепочки, заключенные между двумя последовательными точками ее сцепления с двумя другими цепочками, ведут себя таким же образом, как свободные молекулярные цепочки соответствующей — уменьшенной — длины, связанные друг с другом ван-дер-ваальсовскими силами. В самом деле, выше было показано, что модуль упругости резины обратно пропорционален степени ее полимеризации z. Если каждая цепочка связана с другими цепочками, пересекающими ее, серными мостиками в s равноотстоящих точках, то в отношении модуля упругости она эквивалентна s цепочкам, состоящим каждая из $z' = \frac{z}{s}$ звеньев; таким образом, при введении этих мостиков модуль упругости тела должен возрасти в s раз.

Изложенные соображения могут быть применены к объяснению весьма интересного явления, механизм которого остается до сих пор еще не вполне изученным, а именно явления мышечного сокращения.[27]

Мышцы состоят из вещества — миозина, — весьма сходного с резиной или, вернее, каучуком в отношении своего молекулярного строения. А именно: молекулы миозина представляют собой длинные цепочки, образованные полимеризацией, или, точнее, конденсацией аминокислот. Это обстоятельство сразу же объясняет ряд характерных черт сходства между механическими и термомеханическими свойствами резины и мышц в нормальном (невозбужденном) состоянии. Так, например, известно, что модуль упругости мышцы в невозбужденном состоянии по отношению к таким деформациям, при которых объем ее остается неизменным, составляет примерно 10 кГ/см^2, т. е. имеет такой же порядок величины, что и у обыкновенной мягкой резины. Если мышца растягивается под влиянием какой-либо внешней силы (оставаясь в ненапряженном состоянии), она нагревается подобно резине, тогда как сокращение ее (без возбуждения) сопровождается охлаждением.

Специфическое свойство мышц, отличающее их от резины, заключается в том, что они могут переходить из нормального (мягкого) состояния

[27] Ср.: Я. И. Френкель, ДАН СССР, 20, № 2—3, 129, 1938; Acta Physicochimica URSS, 9, 251, 1938.

в возбужденное (твердое) состояние, причем этот переход обычно приводит к сокращению мышцы, если только длина ее не удерживается постоянной с помощью внешней силы. Представляется естественным допустить, что механизм мышечного возбуждения аналогичен механизму вулканизации, т. е. состоит в связывании миозиновых цепочек частицами какого-то вещества, содержащегося в мышцах и играющего в этом отношении роль серы.[28] Этот процесс отличается от обычной вулканизации своей о б р а т и м о с т ь ю, обеспечивающей возвращение мышцы в исходное релаксированное состояние при разрыве боковых мостиков, которые возникают в процессе возбуждения. То обстоятельство, что возбуждение мышцы сопровождается обычно ее сокращением, легко объясняется, если предположить, что даже в релаксированном состоянии мышцы несколько растянуты костями или другими тканями, поддерживающими их.[29] Этому растяжению ΔL соответствует в релаксированном состоянии мышцы некоторое относительно слабое натяжения $E\frac{\Delta L}{L}$, уравновешиваемое внешней силой F. Если модуль E возрастает благодаря процессу, аналогичному вулканизации, это равновесие нарушается, в результате чего возбужденная мышца должна испытывать сокращение. Отвердение мышцы при ее возбуждении представляет собой непосредственное проявление сопутствующего возрастания модуля упругости.

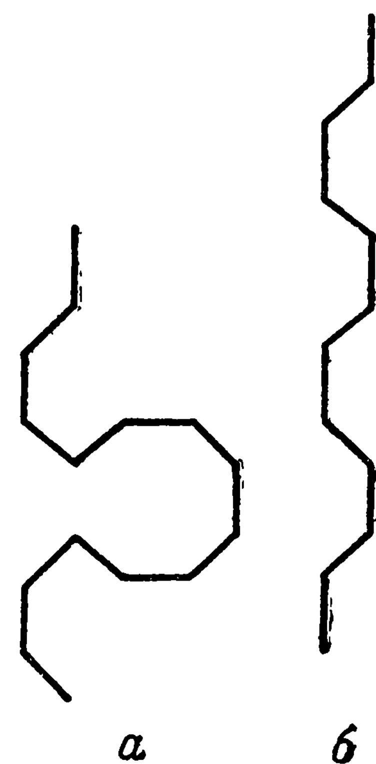


Рис. 58.

Тот факт, что молекулы миозина могут переходить из растянутого состояния в состояние сокращенное, был установлен экспериментально Астбери с помощью рентгенографического анализа. Сокращенная модификация получается при этом, согласно Астбери, в результате свертывания трех последовательных звеньев (каждое из которых образовано одним аминокислотным остатком) в почти замкнутое кольцо с сохранением валентных углов (см. рис. 58, *а*; рис. 58, *б* соответствует вытянутой форме). Подобная картина находилась бы в противоречии с данной выше кинетической теорией мышечной силы, если бы сокращение молекулы миозина было одинаковым по всей ее длине, как это, по-видимому, предполагает Астбери. В действительности, однако, его рентгенограммы вполне совместимы с предположением, что только некоторая д о л я мономерных звеньев, образующих полимерную миозиновую цепочку, свертывается в соответствии с представлением Астбери, тогда как остальные звенья сохраняют свою растянутую конфигурацию. Если миозиновая цепочка

[28] Этим веществом, вероятно, является фосфорная кислота или, точнее, более сложное соединение, переходящее из одной формы в другую посредством присоединения или отделения радикала H_2PO_3.

[29] Это предположение, по-видимому, согласуется с экспериментальными фактами, даже в тех случаях, когда мышцы поддерживаются соединительной тканью.

состоит из z звеньев, из которых $3x$ звеньев свернуты, а остальные $z-3x$ вытянуты, то она имеет некоторую длину $l\,(z,\ x)$, равную приблизительно $(z-3x)a+xa=(z-2x)a$, где a — длина мономерного звена. Эта длина может быть осуществлена, вообще говоря, большим числом различных способов, соответствующих различным расположениям свернутых участков вдоль цепочки. Число $P\,(z,\ x)$ эквивалентных расположений возрастает с увеличением x вплоть до некоторого максимального значения. Для того чтобы составить себе представление об этой зависимости, мы упростим задачу, предположив, что каждое звено может сворачиваться в отдельности. В этом случае число эквивалентных конфигураций

$$P\,(z,\ x)=\frac{z\,!}{x\,!\,(z-x)\,!}$$

и достигает максимума при $x=\frac{z}{2}$. Логарифм $P\,(z,\ x)$, умноженный на постоянную Больцмана, и представляет собой меру энтропии, соответствующей длине $a\,(z-x)$ молекулы. Вводя свободную энергию цепочки $\Psi=-TS$ и считая энергию ее не зависящей от x, мы получаем между длиной цепочки и ее натяжением соотношение такого же вида, как и то, которое найдено было выше для резины с помощью модели «складного аршина». Это соотношение не изменится существенным образом, если ввести небольшую энергию активации для перехода из вытянутой в свернутую форму; соответствующая поправка аналогична той, которую мы ввели выше при рассмотрении модели молекулярной цепочки с затрудненным вращением (кручением).

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. Е. Глауберман

ПРИМЕЧАНИЯ К «КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ»

К главе I

Главы, посвященные нарушению дальнего порядка в различных кристаллах, в книге Я. И. Френкеля «Кинетическая теория жидкостей», не представляют собой дополнительный или вводный материал, а составляют основу трактовки многих равновесных свойств жидкостей и механизма различных процессов, протекающих в них в области, не слишком близкой к переходу жидкость—газ. С другой стороны, представления о дефектах кристаллической решетки и их миграции, развитые Я. И. Френкелем в разное время, имеют фундаментальное значение для физики твердого тела и легли в основу теоретических и экспериментальных исследований широкого круга. Теория тепловых (собственных) точечных дефектов в кристаллах знает дефекты по Шоттки и дефекты по Френкелю — френкелевские пары вакансий и дислоцированных атомов (ионов).

В последнее время теория Френкеля получила интересное развитие в двух направлениях. Одно из них связано с учетом корреляционных эффектов в системе точечных дефектов, второе — с ролью различных элементарных возбуждений (фононов, электронов, экситонов и т. п.) в механизме дефектообразования. Говоря о роли электронной подсистемы, можно, в частности, указать на результаты В. Л. Винецкого (В. Л. Винецкий, Г. А. Холодарь. Статистическое взаимодействие электронов и дефектов в полупроводниках. Киев, 1969).

Представления о связи между центрами окраски в ионных кристаллах и нарушением порядка в них, обусловленным тепловым движением, впервые развитые Я. И. Френкелем в 1934 г., оказались чрезвычайно плодотворными. На них по существу основаны современные модели электронных (дырочных) центров окраски и механизмы их преобразований. В ионных кристаллах, прежде всего щелочногалоидных, эти модели и механизмы, подкрепленные данными широкого комплекса экспериментов — от спектров оптического поглощения до спектров ЭПР и от измере-

ния электрофизических характеристик до анализа механических свойств, — объясняют природу элементарных центров окраски типа F-центров и их квазимолекулярных комплексов (таких, как M-, R- (и т. д.) центры в щелочногалоидных кристаллах). Современное состояние физики кластеров этого типа (F-агрегаты) достаточно полно описано в обзоре Комптона и Рэбина (W. D. Compton, H. Rabin, Solid State Physics, **16**, 1964).

Модели более сложных агрегатов из точечных центров (типа F-центров) интересовали Я. И. Френкеля и в 1941 г. были им применены к описанию природы центров скрытого изображения в серебряногалоидных фотографических материалах. Образование центров светочувствительности и скрытого изображения в серебряногалоидных системах — явление достаточно сложное. Несмотря на разнообразие предлагавшихся различными авторами механизмов, вернее, именно в результате этого, до сих пор нет модели, которая позволила бы единым образом описать возникновение первичных центров (центров светочувствительности), их природу и смысл их дальнейшей эволюции через центры скрытого изображения в коллоидные частицы серебра. Технологическая сложность изготовления промышленных фотографических эмульсий была, по-видимому, одной из причин того, что принципиальная важность представлений Френкеля не была в достаточной мере оценена специалистами в области научной фотографии.

На первый взгляд представления Френкеля наталкиваются на ряд трудностей и с чисто физической стороны. В серебряногалоидных кристаллах равновесными точечными дефектами являются не дефекты по Шоттки, как в щелочногалоидных, а френкелевские пары катионной подрешетки кристалла. Поэтому само существование F-центров, соответствующих общепринятой модели Де Бура, казалось сомнительным, во всяком случае требовались дополнительные соображения, поясняющие возможность образования анионных вакансий в серебряногалоидных системах. Я. И. Френкель назвал F-центрами и образования, связанные не с анионной вакансией, а с межузельным ионом; но в объеме регулярной решетки серебряногалоидных кристаллов межузельный нейтральный атом серебра Ag^0 неустойчив. Все эти трудности в действительности не столь уж существенны. Их преодоление требует только соответствующего развития и детализации идеи Френкеля.

Для того чтобы разъяснить ситуацию, обратимся сначала к щелочногалоидным кристаллам. В этих кристаллах при помощи различных методов окраски можно создать сравнительно высокую концентрацию обычных F-центров, при которой в определенных условиях активно развиваются процессы, ведущие в конечном счете к образованию коллоидных частиц металла основного или примесного происхождения. Механизм этого явления до сих пор не выяснен в такой же мере, как и механизм образования центров светочувствительности и скрытого изображения в серебряногалоидных кристаллах. Нами была предпринята попытка построения теории соответствующих процессов в ионных кристаллах путем развития идей Френкеля в следующем направлении (ФТТ, **10**,

935, 1968; ЖНиПФиК, 13, 436, 1968; ФТТ, 11, 1910, 1969; ФТТ, 13, 1663, 1971; УФЖ, 17, 1028, 1972, и др.).

Малые зародышевые образования, рост которых приводит к возникновению коллоидных частиц металла, мы называем квазиметаллическими центрами (КМЦ). КМЦ разных размеров в щелочногалоидных кристаллах (ЩГК) можно в определенном смысле рассматривать как совокупность F-центров, в согласии с Френкелем (см. также: P. V. S a s t r y, J. Phys. Soc. Jap., 26, 73, 1969). Образование КМЦ мы связываем не с процессом последовательного присоединения F-центров, а со следующим флуктуационным механизмом. Если рассмотреть флуктуацию концентрации положительно заряженных точечных дефектов, то при автолокализации достаточного числа электронов на уровнях квазимакроскопической флуктуационной потенциальной ямы образуется квазистабильный центр — КМЦ. В определенных условиях образование КМЦ ведет к уменьшению термодинамического потенциала системы. Этот самосогласованный механизм в ЩГК, где положительно заряженными дефектами являются анионные вакансии, приводит к тому, что в ближайшем окружении иона металла значительная часть ионов галоида замещается вакансиями и образуется область, состоящая практически из ионов металла, погруженных в электронную жидкость.

Центры эти лишь квазиметалличны, ибо структура, в которой расположены ионы металла, вообще говоря, не соответствует нормальному металлу; характер распределения электронной плотности в них также отличен от металлической и т. д. Когда КМЦ дорастает до некоторых критических размеров, при которых его энергия становится большей, чем энергия коллоидной металлической частицы того же размера, совершается локальный «фазовый» переход КМЦ в коллоидную частицу металла.

Эти представления переносятся на другие ионные кристаллы, и в частности на серебряногалоидные. Для образования КМЦ в области регулярной решетки серебряногалоидного кристалла необходимы анионные вакансии, так же как и в ЩГК. Можно указать ряд механизмов преобразования катионных вакансий в анионные как при фотолизе серебряногалоидных кристаллов, так и при адсорбции на их поверхности чужеродных молекул. КМЦ, образующиеся в областях регулярной решетки по чисто вакансионному механизму, следует, по-видимому, связывать с так называемыми глубинными центрами. Малые КМЦ являются центрами светочувствительности, а бóльшие КМЦ, доросшие до области, размером приближающейся к критическим, — центрами скрытого изображения.

Для образования КМЦ на поверхности серебряногалоидного кристалла нет практической нужды в анионных вакансиях, они могут играть лишь вспомогательную роль в процессе прорастания поверхностного центра в глубину кристалла. При образовании поверхностных КМЦ флуктуирующим параметром является концентрация межузельных ионов серебра, ибо для приповерхностного слоя и самой поверхности ограничения, накладываемые структурой кристалла, существенно ослаблены. Так как

вблизи поверхности устойчивы межузельные атомы серебра, при образовании поверхностных КМЦ может играть существенную роль флуктуация концентрации этих нейтральных атомов. В этом случае, по-видимому, должна быть применима теория, развитая И. М. Лифшицем и С. А. Гредескулом (ЖЭТФ, 57, 2209, 1969).

Чрезвычайно важной для физики твердого тела и богатой по физическим следствиям является созданная Я. И. Френкелем микроскопическая теория ионной подвижности в диэлектриках. Она разрабатывалась Я. И. Френкелем как одно из направлений, вытекающих из его общих представлений о дефектах решетки. В ионных кристаллах весьма интересна высокотемпературная собственная ионная проводимость, низкотемпературная проводимость, связанная с наличием примесей, поставляющих в решетку иновалентные ионы, диффузия примесей и т. п. Исследуя эти явления, можно определить механизм и параметры проводимости. Практическое отсутствие электронной проводимости в этих кристаллах приводит к тому, что исследование их электропроводности служит источником информации о природе, свойствах и концентрации дефектов, более простым и четким, чем в металлах и многих полупроводниках. Это обстоятельство сыграло не последнюю роль при разработке теории ионной проводимости Я. И. Френкелем и в значительной мере определяет неослабевающий интерес теоретиков и экспериментаторов к этой области.

В металлах ионная проводимость в общей электропроводности играет незаметную роль. Лишь в некоторых полупроводниках ионная проводимость может, при определенных условиях, стать сравнимой с электронной. В то же время металлы обладают гораздо большей ионной проводимостью, чем лучшие электролитические проводники; она проявляет себя в металлах в явлении переноса вещества в электрическом поле. В последнее десятилетие была выяснена тесная связь ионного переноса с электронными свойствами металлов и создание соответствующей теории приобрело важное значение для физики металлов в целом.

Идеи, восходящие к работам Я. И. Френкеля, получили новое интересное развитие в исследованиях В. Б. Фикса (В. Б. Фикс. Ионная проводимость в металлах и полупроводниках. М., 1969). Измерения средней дрейфовой скорости и коэффициента диффузии для самодиффузии в электрическом поле E дают возможность определить величину полной силы, действующей на ион $F=qE$. Для чисто ионных проводников значение заряда q всегда хорошо определено ($q=eZ$, Z — валентность иона, e — величина электронного заряда). Для электронных проводников имеются по крайней мере два слагаемых в величине силы F. Это обычная электростатическая сила и сила, возникающая благодаря передаче импульсов от электронов проводимости диффундирующим ионам. Поэтому для заряда иона можно написать выражение $q=e\,(Z-Z^*)$, где Z^* — эффективный заряд, учитывающий увлечение ионов электронами, $e\,(Z-Z^*)$ — сила, связанная с эффектом «электронного ветра». Доминирующим значением

этого эффекта и объясняется удивительное своеобразие подвижности ионов в металлах.

В такой постановке задача впервые рассматривалась В. Б. Фиксом в 1959 г. (ФТТ, 1, 16, 1959) и позже Хантингтоном и Гроне (H. B. Hutington, A. R. Grone, J. Phys. Chem. Solids, **20**, 76, 1961), а в иной постановке — Бовие и Фриделем (C. Bosvieux, J. Friedel, J. Phys. Chem. Solids, **23**, 123, 1962). Результаты последней теории совпадают с вычислением силы электронного ветра по Фиксу.

К главе II

Изложенная Я. И. Френкелем на примере сплавов статистическая теория альтернационного порядка представляет собой теорию в духе Горского—Брэгга—Вильямса (В. С. Горский, Z. Phys., **50**, 64, 1928; W. L. Bragg, E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., **A 151**, 540, 1935; **A 152**, 231, 1935). В дальнейшем развитие теории и ее применений составило целую область. В этой области исследования весьма активно ведутся и в настоящее время, и многие ее проблемы еще требуют дальнейшего изучения. Материал, охватывающий период до 1957 г., содержится в монографии М. А. Кривоглаза и А. А. Смирнова (М. А. Кривоглаз и А. А. Смирнов. Теория упорядочивающихся сплавов. М., 1958), основанной на многих работах самих авторов.

Методический формализм теории альтернационного упорядочения относится не только к упорядочивающимся сплавам, но и к явлениям совершенно иной физической природы. Такими являются модели ферромагнетизма и антиферромагнетизма, теория сегнетоэлектриков с водородными связями и ряд других. В приближении взаимодействия ближайших соседей соответствующую статистическую теорию принято называть проблемой Изинга, предложившего в свое время упрощенную модель ферромагнетика (E. Ising, Z. Phys., **31**, 253, 1925). В случае ферромагнетика роль степени дальнего порядка играет намагниченность кристалла, а вместо различных размещений атомов разных сортов по узлам решетки рассматриваются различные конфигурации «правых» и «левых» спинов. Точное решение двухмерной модели Изинга было дано Онзагером (L. Onsager, Phys. Rev., **65**, 117, 1944), а менее сложная строгая теория была позже развита Кауфманом (B. Kaufman, Phys. Rev., **76**, 1232, 1949). В настоящее время многие работы посвящены различным приближенным теориям многомерной модели Изинга, усложнениям модели, включающим дефекты различного типа, и т. п. Заметим, что первые исследования по влиянию примесей на упорядочение сплавов принадлежат А. А. Смирнову.

Основанные на механизмах диффузии в твердых телах, разработанных Я. И. Френкелем, получили развитие исследования явлений диффузии и самодиффузии в сплавах (см. упомянутую монографию М. А. Кривоглаза и А. А. Смирнова). Теория дефектов решетки, связанных с нарушением альтернационного порядка, в терминах статистических функций

распределения была развита Виньярдом (G. H. Vineyard, Phys. Rev., **102**, 981, 1956), а «квазиквантовый» вариант теории в формализме двухвременных функций Грина был предложен А. Г. Хачатуряном (ФММ, **13**, 493, 1962).

Двухмерная проблема Изинга — это одна из редких задач теории системы многих частиц, допускающих точное решение, и в квазиквантовой трактовке она может быть сформулирована как многофермионная полностью разрешимая задача (I. D. Schultz, O. C. Mattis, E. H. Lieb, Rev. Mod. Phys., **36**, 806, 1964). Заметим, что квазиквантовая трактовка может быть распространена и на теорию кристаллов с обычными точечными дефектами (вакансии, дислоцированные атомы) и задачи учета взаимодействия этих дефектов с фононами и другими коллективными возбуждениями (см.: А. Е. Глауберман, В. А. Федорин, ТМФ, **17**, 113, 1973).

В связи с проблемой Изинга и ее значением для понимания природы фазовых переходов следует обратить внимание на недавно изданную на русском языке книгу «Устойчивость и фазовые переходы» (М., 1973), содержащую четыре цикла лекций о свойствах систем многих частиц вблизи границы устойчивости (Ф. Дайсон, Э. Монтролл, М. Кац, М. Фишер). В ней лекции Э. Монтролла посвящены непосредственно проблеме Изинга.

Я. И. Френкелем были заложены основы теоретического изучения динамики дипольных кристаллов путем переноса теоретической схемы Борна—Кармана для трансляционных колебаний на колебания ориентационные. Теория Френкеля была вскоре развита далее А. И. Ансельмом и Н. Н. Порфирьевой (ЖЭТФ, **19**, 458, 1949); ими на примере одномерной цепочки было показано, что в молекулярных (дипольных) кристаллах распространяются трансляционно-ориентационные волны. Эти результаты были позже распространены на двухмерные и трехмерные решетки (Н. Н. Порфирьева, ЖЭТФ, **19**, 693, 1949; **20**, 97, 1950; **22**, 590, 1952; А. М. Раскин, Ф. И. Скрипов, ДАН СССР, **66**, 1075, 1949; ЖЭТФ, **26**, 479, 1954). Связанные трансляционно-ориентационные колебания изучались в дальнейшем многими авторами (см., например: H. Hahn, W. Biem, Phys. Stat. Sol., **3**, 1911, 1963; W. Biem, Phys. Stat. Sol, **3**, 1927, 1963; W. Cochran, G. S. Powlay, Proc. Roy. Soc., **A 280**, 1, 1964). В последние годы обсуждаемая область динамики решетки молекулярных кристаллов интенсивно изучается в связи с рамановскими и инфракрасными спектрами, рассеянием рентгеновских лучей и нейтронов; начаты систематические исследования влияния особенностей динамики решетки молекулярных кристаллов на их тепловые свойства.

К главе III

Диссоциативная схема теории плавления в форме, развитой Леннард-Джонсом и Девонширом (Proc. Roy. Soc., **A 169**, 317, 1939), фактически основанная на представлениях, разработанных Я. И. Френкелем для

реальных кристаллов, справедливо критикуется самим Френкелем. Адекватной теории плавления в рамках такой схемы получить нельзя. Однако из этой же критики вытекает разумность теоретического исследования устойчивости кристаллических решеток, точнее, — исследования неустойчивости решетки, при которой исходная решетка как система с отличной от нуля степенью дальнего порядка теряет смысл. Соответствующая теория должна учитывать как процессы типа диссоциации узлов исходной решетки, так и фононную составляющую теплового движения с достаточно эффективным учетом ангармонизмов.

До сих пор, к сожалению, обе части теплового движения рассматриваются раздельно. Диссоциация решетки может быть описана в эффективном формализме, учитывающем корреляционные эффекты, а учет ангармонизмов сам по себе в настоящее время может быть произведен достаточно продуктивным образом (см., например, доступный обзор M. Klein, C. H. Hotron, J. Low Temp. Phys., 9, 151, 1972; а также работы N. M. Plakida, T. Siklos, Phys. Stat. Sol., **33**, 103, 113; 39, 171, 1969; S. Takeno, Suppl. Progr. Theor. Phys., № 45, 137, 1970, и др.). Поэтому построение общей схемы, равноправно учитывающей «дефектную» и фононную составляющие и их связь, должно представлять большой интерес.

Рентгенографические и другие структурные исследования показали, что в жидкостях существует определенная степень упорядочения атомов, связанная с ближним порядком. Знание функций распределения, характеризующих структуру системы, и законов взаимодействия образующих ее частиц должно быть в принципе достаточным фундаментом для построения статистико-механической теории равновесных свойств системы взаимодействующих частиц. Если силы взаимодействия могут быть хорошо описаны на языке некоторых эффективных двухчастичных взаимных потенциалов, то полная потенциальная энергия системы для любой фиксированной конфигурации системы представляется функцией бинарного типа.

Для системы одинаковых частиц она записывается в виде

$$U_N = \sum_{1 \leqslant i < j \leqslant N} \Phi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j).$$

Для систем в однородной фазе, например для газов и жидкостей, при центральном характере сил взаимодействия

$$\Phi(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) = \Phi(r),$$

равновесные свойства должны в отсутствие внешних полей описываться бинарной функцией распределения, которая в рассматриваемом простейшем случае с точностью до величин, исчезающих вместе с $1/N$, радиально симметрична: $F_2(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) = g(r)$. Радиальная функция распределения может быть экспериментально определена в опытах по рассеянию рентгеновских лучей или нейтронов.

За последние десятилетия теория жидкостей в терминах функций распределения молекул выросла в целую область, опирающуюся на сравнительно сложный, но детально разрабатывающийся математический аппарат. Кирквуд еще в 30-х годах показал, что $G(r)$ и $\Phi(r)$ могут быть связаны между собой интегральным уравнением, а первая структурная теория, дающая способ вычисления $G(r)$ по $\Phi(r)$, связана с работами Ивона (I. Ivon. Actualités scientifiques et indust., **203**, 1935) и Кирквуда (I. J. Kirkwood, J. Chem. Phys., **3**, 300, 1935). В 1946 г. такая теория была сформулирована и развита независимо Боголюбовым (Н. Н. Боголюбов. Проблемы динамической теории в статистической физике, М.—Л., 1946) и Борном и Грином (М. Born, H. S. Green, Proc. Roy. Soc., **A 188**, 10, 1946—1947; A General Theory of Liquids. Cambridge, 1949). В наиболее совершенной форме общая теория как для равновесных систем, так и для кинетических проблем была создана Н. Н. Боголюбовым (См. также: Н. Н. Боголюбов. Избранные труды, т. 2. Киев, 1970).

Функции распределения однокомпонентной равновесной системы $F_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s)$ (где $s=1, 2, 3, \ldots$), являющиеся симметричными функциями радиусов-векторов частиц $\mathbf{q}_i$, в нормировке Боголюбова определены так, что

$$\frac{1}{V} F_s(\mathbf{q}_1, \ldots, q_s)\, d\mathbf{q}_1 \ldots d\mathbf{q}_s,$$

где V — объем системы, представляет вероятность того, что положения фиксированной группы s молекул лежат соответственно в бесконечно малых объемах $d\mathbf{q}_1, \ldots, d\mathbf{q}_s$, содержащих точки $\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s$. Уравнения Боголюбова для асимптотических функций распределения F_s, соответствующих предельному переходу $N \to \infty$, $V \to \infty$ при условии, что плотность числа частиц $N/V=1/v$ остается постоянной, имеют вид ($\theta=kT$):

$$\frac{\partial F_s}{\partial q_1^\alpha} + \frac{1}{\theta}\frac{\partial U_s}{\partial q_1^\alpha} F_s + \frac{1}{v\theta}\int \frac{\partial \Phi(|\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_{s+1}|)}{\partial q_1^\alpha} F_{s+1} d\mathbf{q}_{s+1} = 0; \quad \alpha,\ s = 1, 2, 3, \ldots$$

Функции F_s должны удовлетворять условиям ослабления корреляции

$$F_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s) \to \prod_{1 \leqslant i \leqslant s} F_i(\mathbf{q}_i),$$

когда все $(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \to \infty$, и условиям нормировки

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V}\int_V F_1(\mathbf{q})\, d\mathbf{q} = 1; \quad \lim_{V\to\infty} \int_V F_{s+1}(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_{s+1})\, d\mathbf{q}_{s+1} = F_s(\mathbf{q}_1, \ldots, \mathbf{q}_s).$$

В случае газов при короткодействующем взаимном потенциале параметр r_0^3/v, где r_0 — эффективный радиус молекулы, может быть достаточно малым, так что решения иерархии уравнений Боголюбова—Ивона—Борна—Грина (БИБГ) представляются рядами по степеням этого малого параметра и ведут к известным выражениям теории Урсела—Майера

непосредственным путем. Для жидкости такого малого параметра нет.

Для пространственно однородных решений $F_a(\mathbf{q})=1$, а бинарная функция $F_{ab}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ зависит только от расстояния $(\mathbf{q}-\mathbf{q}')$. (Тут a, b указывают сорт молекулы, если система многокомпонентна). В соответствующих уравнениях для бинарных функций

$$\frac{\partial F_{ab}}{\partial q^\alpha}+\frac{1}{\theta}\,\frac{\partial \Phi_{ab}(|\mathbf{q}-\mathbf{q}'|)}{\partial q^\alpha}\,F_{ab}(q, q')+$$

$$+\frac{1}{\theta}\sum_{1\leqslant c\leqslant M}\int\frac{\partial \Phi_{ac}(|\mathbf{q}-\mathbf{q}''|)}{\partial q^\alpha}\,\frac{n_c}{v}\,F_{abc}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'')\,d\mathbf{q}''=0$$

содержится тернарная функция. Уравнение для бинарной функции жидкости можно получить, если приближенно замкнуть цепочку уравнений уже на уровне этого первого звена. Применение предложенного Кирквудом суперпозиционного приближения

$$F_{abc}(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'')=F_{ab}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')\,F_{ac}(\mathbf{q}, \mathbf{q}'')\,F_{cb}(\mathbf{q}'', \mathbf{q}')$$

ведет к интегральным уравнениям Боголюбова—Борна—Грина для бинарной функции распределения. В принципе суперпозиционное приближение не является единственно возможным, да и замыкание цепочки уравнений БИБГ может производиться в более высоких звеньях.

В так называемых теориях первого порядка кроме интегрального уравнения БИБГ внимание уделялось уравнениям гиперцепного приближения (M. Green, J. Chem. Phys., 33, 1403, 1960; E. Meeron, J. Math. Phys., 1, 192, 1960; G. Rashbrooke, Physica, **26**, 259, 1960; L. Verlet, Nuovo Cimento, 18, 77, 1960) и приближению Перкуса—Йевика (J. K. Percus, G. S. Yevick, Phys. Rev., **110**, 1, 1958; G. Stell, Physica, **29**, 517, 1963; и т. д.). Трудно говорить пока о преимуществах того или иного приближения в теории жидкостей, основанной на методе корреляционных функций. В первом варианте теории БИБГ с замыканием уравнения для бинарной функции с помощью суперпозиционного приближения вычисление термодинамических величин приводит к гораздо худшему согласию с известными данными, чем результаты гиперцепной теории и теории Перкуса—Йевика. Последняя была особенно популярна в последнее время. Однако теория БИБГ первого порядка уже обладает замечательной особенностью: для плотностей, меньших плотности твердой фазы, но достаточно высоких, уравнения могут оказаться неинтегрируемыми. Это обстоятельство может быть истолковано как установление области фазового перехода жидкость—твердое тело. Соответствующие неустойчивости рассматривались в ряде исследований для идеализированных моделей взаимных потенциалов (типа модели твердых шаров) и для более реалистических моделей; развились и связанные с проблемой неустойчивости машинные эксперименты. Как отмечалось выше, в теории Боголюбова замыкание цепочки уравнений может производиться

и в более высоких звеньях. Развитие теории БИБГ в этом направлении (см., например: F. H. R e e, J. T. L e e, J. R e e. Preprint ACRL 7075, Lawrence Radiation Laboratory, 1967), в котором рассматриваются уравнения для $s=2$ и $s=3$, а замыкание выполняется во втором звене путем расщепления четвертой функции распределения, согласно Фишеру и Копелиовичу (И. З. Ф и ш е р, Б. Л. К о п е л и о в и ч, ДАН СССР, 133, 81, 1960), приводит к результатам, сравнимым по точности с полученными в теории Перкуса—Йевика второго приближения.

Подробный обзор современного состояния статистической теории, основанной на методе интегральных уравнений, опубликован недавно Н. П. Коваленко и И. З. Фишером (УФН, 108, 209, 1972); в нем основное внимание уделено теории Перкуса—Йевика. Обширный материал по современной теории простых жидкостей, включающий обсуждение равновесных и неравновесных свойств жидкостей, численные методы исследования структуры с помощью ЭВМ и вопросы теории жидких металлов, содержится в изданной на русском языке коллективной монографии под редакцией Г. Темперли, Дж. Роулинсона и Дж. Рашбрука (Физика простых жидкостей, Статистическая теория. Перевод с английского под ред. Д. Н. Зубарева и Н. М. Плакиды. М., 1971).

Я. И. Френкель придавал большое значение статистической теории жидкостей и первым в советской учебной литературе привел общие положения теории Боголюбова в своей «Статистической физике» (М.—Л., 1948).

Несмотря на интенсивное развитие, последовательная статистическая теория жидкостей стоит еще перед многими трудностями если не принципиального, то математического характера, поэтому остаются важными различные модели жидкости и модельные теории. Понимая модели в широком смысле, сюда следует отнести и ранние теории свободного объема, многоструктурную теорию Эйринга, теории, рассматривающие жидкость как «кристалл» со структурными вакансиями, и др., и современные модельные машинные эксперименты. Модели первого типа долго еще сохранят эвристическое значение, а в отдельных вопросах теории, таких, например, как поведение в критической области, эти теории могут давать при соответствующем сопоставлении и конкретную информацию.

Численные методы можно подразделить на две категории. К одной из них относится метод молекулярной динамики, в которой реализуется машинный эксперимент над модельной системой частиц, вычисляются траектории и скорости всех частиц за длительное время, а потом находятся средние значения характеристик системы. Ценные результаты были получены для модельной системы твердых шаров и для системы с взаимным потенциалом Леннард-Джонса. Ко второй категории относятся применения метода Монте-Карло к численной оценке интегралов, определяющих на языке радиальной функции распределения $g(r, T, n)$ и взаимного потенциала $\Phi(r)$ характеристики системы. Здесь также получены важные результаты для модели твердых шаров и для модели с леннард-джонсовским потенциалом.

Отметим, что «визуализация» движения частиц в машинном эксперименте метода молекулярной динамики для твердых шаров дает кинетику молекулярного движения в «жидкости», полностью соответствующую представлениям Френкеля о характере теплового движения молекул в жидкости (см.: T. Weinwrite, B. Adler, Nuovo Cimento, Suppl. IX, № 1, 116, 1958; И. З. Фишер. Статистическая теория жидкостей. М., 1961, гл. VIII).

Говоря о модельных теориях жидкости, следует упомянуть об экспериментальном моделировании простых жидкостей как направлении, развиваемом ряд лет Дж. Берналом. Концепция случайных плотноупакованных систем и их экспериментальное геометрическое моделирование принесли определенный успех, и при развитии соответствующего математического аппарата статистической геометрии эти успехи умножатся. Наконец, отметим плодотворность полуэмпирической модельной теории, основанной на развитии модели структурной диффузии Д. Принса в направлении, указанном Я. И. Френкелем еще в 1938 г. Соответствующим образом развитая концепция размывания наиболее подходящей «исходной» решетки оказалась весьма полезной при анализе экспериментальных кривых рассеяния рентгеновских лучей жидкостями. Сравнение теоретических и экспериментальных кривых для радиальной функции распределения позволяет установить, в каком направлении изменяется ближний порядок при плавлении, и определить характеристики ближнего порядка в жидкости (см.: А. Ф. Скрышевский. Структурный анализ жидкостей. М., 1971). Информация, извлекаемая из такой модельной теории, оказалась существенной для разработки некоторых методов в теории аморфных полупроводников (см.: А. И. Губанов. Квантовая электронная теория аморфных полупроводников. М.—Л., 1963).

К главе IV

Из машинных экспериментов (A. Rahman, Phys. Rev., **A 136**, 405, 1964; B. R. Nijbuer, A. Rahman, Phisica, **32**, 415, 1966; B. I. Adler, T. E. Weinright, Phys. Rev. Lett., **18**, 998, 1967; Phys. Rev., **A 1**, 18, 1970), выполненных в последнее время, выясняется поведение автокорреляционной функции скорости выделенной молекулы в равновесной классической простой жидкости. Знание этой функции дает определенные возможности для выяснения механизма теплового движения молекул в жидкостях. Появился и ряд чисто теоретических работ, посвященных в той или иной мере обсуждению предельной гидродинамической асимптотики автокорреляционной функции (K. Kavasaki, Phys. Lett., **32-A**, 379, 1970; M. H. Ernst, E. Hauge, J. van Leeuwen, Phys. Rev. Lett., **25**, 1254, 1970; T. Gaskell, N. H. March, Phys. Lett., **33-A**, 460, 1970; И. З. Фишер, ЖЭТФ, **61**, 1648, 1971). Эти исследования существенно дополняют наши знания о механизме самодиффузии молекул в простых жидкостях. Оказывается, что выход моле-

кулярной динамики на гидродинамический режим происходит раньше, чем молекула (в среднем) совершает один скачок из временного положения равновесия, и смещение молекулы при этом меньше длины скачка. Это явление (см., в частности, указанную работу И. З. Фишера) может быть интерпретировано как следствие непрерывного дрейфа молекулы в поле тепловых гидродинамических флуктуаций.

Таким образом, наряду с френкелевским скачковым механизмом в простых жидкостях следует учитывать коллективный механизм, причем вклад этого коллективного механизма не менее существен, чем вклад «индивидуального» механизма Френкеля. Измеряемые на опыте коэффициент самодиффузии и вязкость простой жидкости должны определяться суммой этих механизмов. В то же время для более сложных жидкостей (например, для воды), где разрывы локальных связей играют первостепенную роль и коллективные эффекты гораздо менее существенны, экспоненциальный закон Френкеля дает полностью адекватное описание.

К главе VI

Много усилий было потрачено на построение теории поверхностного натяжения жидкостей, основанной на общем статистико-механическом методе Гиббса в той форме, которая выражается в терминах корреляционных функций распределения. Возможность распространения метода корреляционных функций на двухфазные системы типа жидкость—пар, с учетом соответствующей переходной области, заложена в общности самого метода, охватывающего фазовый переход жидкость—пар. При помощи обобщения теории, разработанной Н. Н. Боголюбовым для многокомпонентных однофазных систем, на системы двухфазные строится статистическая теория поверхностного натяжения для жидкостей с конечным радиусом межмолекулярного взаимодействия и бинарной структуры полной потенциальной энергии системы (эта энергия выражается через двухчастичные потенциалы взаимодействия молекул разных сортов, зависящие от соответствующих взаимных расстояний). При этом получаются строгие выражения для поверхностного натяжения при плоской границе раздела фаз в терминах унарной и бинарной функций распределения. Соответствующая теория (с достаточной общностью) строится и для сферической границы раздела фаз. Численные расчеты поверхностного натяжения по этой общей схеме требуют знания бинарной функции распределения в межфазном слое. К сожалению, даже для однокомпонентных систем решение соответствующих приближенных интегральных уравнений весьма затруднительно и для расчетов на основе этого метода приходится прибегать к дополнительным упрощающим предположениям.

Общие черты теории поверхностного натяжения жидкостей, развивающейся при помощи метода корреляционных функций распределения, описаны в книге И. З. Фишера «Статистическая теория жидкостей» (М.,

1961), и в книге С. Оно и С. Кондо «Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях» (М., 1963). Эти книги написаны сравнительно давно, но они дают представление о современном состоянии теории.

Несмотря на интенсивное развитие общей статистической теории поверхностного натяжения в жидкостях, теория температурной зависимости поверхностного натяжения, развитая Я. И. Френкелем и усовершенствованная А. И. Губановым (ЖЭТФ, **16**, 423, 1946), не потеряла своего значения и в настоящее время. В 50-х годах теория Френкеля, при соответствующем обобщении, активно применялась в теории поверхностного натяжения квантовых жидкостей (K. R. A t k i n s, Canad. J. Phys., **31**, 1165, 1953; D. R. L o v e j a y, Canad. J. Phys., **33**, 49, 1955), и физическая прозрачность теории Френкеля сохранит ее как эффективную модель во многих проблемах, связанных с коллективными движениями ограниченных систем.

Особого обсуждения требует теория поверхностного натяжения металлов. Работа Я. И. Френкеля (Z. Phys., **51**, 232, 1928) почти через двадцать лет после публикации породила серию исследований разных авторов. В 1943 г. Я. Г. Дорфман (ДАН СССР, **41**, 386, 1943) развил теорию поверхностного натяжения металлов на основе выражения для потенциала двойного слоя на поверхности металла, обусловленного электронной атмосферой над ней, полученного Я. И. Френкелем в упомянутой выше работе. В 1946 г. была опубликована теория А. Г. Самойловича, в которой были объединены идеи Френкеля об электронной атмосфере над поверхностью металла с учетом ее анизотропии (поправка Вейцзекера) с классической теорией Беккера—Хельшофа.

Другое развитие теории Френкеля, в котором впервые была явно учтена кристаллическая решетка металла с ее структурой и теория строилась как трехмерная, было предпринято А. Е. Глауберманом (ЖФХ, **23**, 115, 1949; ЖЭТФ, **19**, 30, 1949; ЖФХ, **28**, 1623, 1954). В дальнейшем развитие электронной теории поверхностного натяжения металлов, учитывающей кристаллическую решетку (с рядом усовершенствований, включающим температурную зависимость, определяемую изменением колебательной энергии ионов переходного слоя по сравнению с объемом металла, рассмотрение межфазовой поверхностной энергии металл—расплав и др.), связано с работами С. Н. Задумкина (начиная с ФММ, **11**, вып. 3, 1961; **13**, вып. 1, 1962). Подробный обзор упомянутых более ранних теорий, а также теорий, связанных так или иначе с моделью «двухмерного газа» — электронного газа, ограниченного барьером, — и др. (А. Г. Б р е г е р, А. Д. Ж у к о в и ц к и й, ЖФХ, **20**, 355, 1946; K. H u a n g, G. W i l l i e, Proc. Roy. Soc., **A62**, 180, 1949; H. B. H u n t i n g t o n, Phys. Rev., **81**, 1035, 1951; R. S t r a t t o n, Phil. Mag., **44**, 1247, 1953) приведен в монографии В. К. Семенченко «Поверхностные явления в металлах и сплавах» М., 1957).

К главе VIII

В развитой Я. И. Френкелем теории растворов высокомолекулярных соединений впервые появляется и разрабатывается в деталях модель эластичной ленты. Я. И. Френкелем созданы качественно правильные представления об изменении формы макромолекул в гидродинамическом поле. Однако численные оценки (для показателя степени, связывающего число звеньев в цепи с вязкостью) не соответствуют современным теориям и экспериментальным данным как для гибкоцепных, так и для полужестких (соответствующих ленточной модели) макромолекул (см.: Энциклопедия полимеров, т. I, 1972, статьи «Вязкость», «Вязкость характеристическая», «Гибкость макромолекул», «Диффузионное движение макромолекул», «Двойное лучепреломление»; В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. М., 1964).

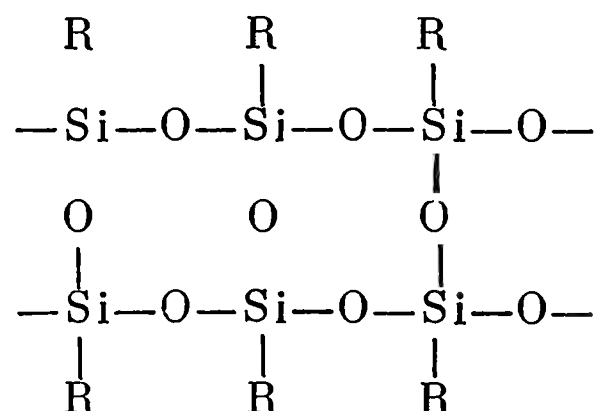
С другой стороны, только сейчас начинает находить понимание высказанная здесь Я. И. Френкелем идея о том, что сама полимеризация представляет собою фазовый переход, затрагивающий по меньшей мере три группы симметрии (трансляции, вращений и отражений) и приводящий к образованию по существу линейного кристалла. Поведение этого кристалла может быть описано в терминах линейной модели Изинга (см.: М. В. Волькенштейн. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.—Л., 1959; Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицын. Конформации макромолекул. М., 1964; П. Флори. Статистическая механика макромолекул. М., 1971).

Идея о доминирующей роли заторможенного вращения вокруг простых связей и по сей день осталась основной во всех теориях конформаций макромолекул в растворах (в настоящее время термину «конфигурация» придают стереохимический смысл, а под конформацией понимают реальную переменную форму макромолекулы, изменение которой осуществляется путем взаимных поворотов звеньев и не связано с разрывом или перераспределением ковалентных связей). Однако детали ее несколько изменились (см. книги Волькенштейна, Бирштейн и Птицына, Флори). Условно разделяют макромолекулы на гибкоцепные, полужесткие и жесткие.

К первой категории относят, в частности, цепи типа $(CH_2—CHX)_n$, о которых пишется в § 5 гл. VIII книги; в действительности имеется огромное количество гибкоцепных полимеров иной структуры. Объединяет их именно механизм гибкости: это не крутильные колебания ленточной модели, а динамическое равновесие между поворотными изомерами (ротамерами) — одним транс- и двумя гош-. В самое последнее время (см. книгу Флори) принято считать, что правые и левые гош-изомеры не вполне эквиэнергетичны. Таким образом, внутрицепное (микроброуновское) тепловое движение (совсем как в модели реальной решетки) состоит в скачкообразных переходах соседних звеньев из одной ротамерной формы в дру-

гую и крутильных колебаний относительно положения временного равновесия.

Полужесткие полимеры — производные целлюлозы, полимеры с крупными циклами в цепи, наконец, так называемые лестничные полимеры, например:



полностью соответствуют модели ленты, и все формулы Френкеля, касающиеся распределения их размеров и средних размеров, в точности верны по сей день.

Совсем жестких (стержневидных) полимеров известно мало (большей частью это так называемые координационные полимеры); их механизм гибкости, рассмотренный в одной из последних (перед смертью) работ В. Куна, моделируется изгибными колебаниями упругого стержня.

Предложенное Френкелем описание свойств каучукоподобных веществ замечательно тем, что в нем фигурирует время структурной релаксации — концепция, которая была в течение почти 20 лет забыта, а в настоящее время интенсивно развивается (см. сб.: Релаксационные явления в полимерах, Л., 1972, в частности, гл. IV) не только применительно к отдельным макромолекулам, но и для описания структурных превращений на разных уровнях структурной организации полимеров.

Теория ориентационной кристаллизации как следствия энтропийной концепции каучукоподобной эластичности, развитая Я. И. Френкелем, дает второй пример значительного опережения времени. Аналогия с уравнением Клаузиуса—Клапейрона была использована позже Джейлом, Трелоаром, Флори и Манделькерном (см.: Л. Манделькерн. Кристаллизация полимеров. Л., 1967; Ф. Джейл. Полимерные монокристаллы. Л., 1968, дополнения II и III).

С другой стороны, в этом описании есть неточности, выяснившиеся в исследованиях последних лет. Экспоненциальная зависимость степени полимеризации от температуры не характерна для большинства органических полимеров, способных пребывать в каучукоподобном состоянии. Такую зависимость, отражающую фазовый характер самой полимеризации, удается наблюдать лишь у гомоатомных полимеров без обрамляющих групп (т. е. как раз у полимерной серы, а также полиселена или полителлура).

Полимеризация серы начинается не при 250°, а при 150°C; вблизи 250°C равновесие сдвигается в сторону образования S_2 в результате деполимеризации.

Кроме того, при комнатной температуре сера не каучукоподобна. Полимерная сера на самом деле каучукоподобна в области примерно от 100 до 250°C; при комнатной температуре «аморфная» (каучукоподобная) сера представляет собой раствор полимерной серы в молекулярной S_8, из которого при некоторых условиях можно выделить кристаллическую полимерную серу. Ее удивительным свойством является нестабильность при комнатных температурах и постепенное превращение в S_8. Соответственно экспоненциальная зависимость степени полимеризации от температуры оказывается двухзначной. Напротив, полиселен образует при комнатной температуре вполне устойчивые полупроводящие кристаллы. Не привлекая привычных представлений о примесях и т. п., можно полупроводниковые свойства полиселена и полителлура, соответственно —Se—Se—Se—Se— и —Te—Te—Te—Te—, объяснить «неиспользованными» валентными электронами.

Что касается самой теории каучукоподобной эластичности, то, если отвлечься от мелких деталей, теория, развитая Я. И. Френкелем, по сей день остается основополагающей, что большинство авторов признает.

В отношении механизма мышечной деятельности можно утверждать, что аналогия с каучукоподобной эластичностью сохранила силу, но детальный механизм связан с так называемым тейнохимическим принципом, который был сформулирован В. Куном и А. Качальским в 1948 г., а экспериментально обоснован во второй половине 50-х годов, после интенсивных исследований полиэлектролитов. За элементарный акт мышечной деятельности, согласно современным воззрениям, ответствен комплекс актомизин, и акт этот представляет собой комбинацию фазового перехода на молекулярном уровне и собственно тейнохимического эффекта, т. е. производства работы в результате изменения размеров макромолекулы под действием ионизации или другого электрохимического фактора. (Подробности см. в кн.: М. В. Волькенштейн. Молекулы и жизнь. М., 1965; С. Е. Бреслер. Введение в молекулярную биологию, Изд. 3. Л., 1973).

*А. Е. Глауберман, В. Я. Френкель
и С. Я. Френкель*

О «КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ» Я. И. ФРЕНКЕЛЯ

Если справедливо утверждение, что книги имеют свою судьбу, то судьбу «Кинетической теории жидкостей» Якова Ильича Френкеля с полным основанием можно назвать счастливой. Вышедшая практически одновременно у нас в стране (1945 г.) и в Англии (1946 г.), она сразу же приобрела исключительную популярность и получила признание. Это признание выразилось в том, что уже через два года после опубликования книга Я. И. Френкеля была удостоена Государственной премии I степени. Кроме того, ее выход был отмечен рядом весьма положительных рецензий. В 1946 г. известный американский физик Ларс Онзагер (который впоследствии получил Нобелевскую премию за работы по молекулярной физике) специально отметил смелость Я. И. Френкеля, решившегося построить теорию жидкого состояния, для понимания которого следовало преодолеть все трудности, встававшие в теории газов и твердых тел, не говоря уже о специфических трудностях для жидкостей. Проф. В. К. Тарасов, известный своими работами по аморфному состоянию, окончил рецензию на книгу Френкеля таким резюме: «Труд проф. Я. И. Френкеля — такая же историческая веха на главном пути развития теории агрегатных состояний, какой явилось в 1873 г. исследование Ван-дер-Ваальса для его современников».

Вместе с тем в ряде положительных рецензий содержались и критические замечания, наиболее существенным из которых был некоторый упрек автору в том, что при изложении он не проводит четкого различия между твердо установленными теориями и новыми идеями и концепциями, по преимуществу принадлежащими ему самому, которые нельзя к данному времени считать общепринятыми и окончательное суждение о которых сможет быть сделано в будущем, по мере получения новых экспериментальных данных.

Будущее действительно, как всегда, явилось лучшим и нелицеприятным судьей. Однако существенно отметить, что будущее это оказалось

гораздо более близким, чем представлялось и рецензентам и в какой-то мере самому автору. Его предисловие к книге отражает некоторые сомнения, заставившие его поставить риторический вопрос, не преждевременным ли является опубликование этой книги (впрочем, ответ на вопрос был дан автором тем, что он написал свою книгу). Можно утверждать, далее, что это будущее приблизилось в сильной степени благодаря появлению книги Я. И. Френкеля, оказавшей стимулирующее влияние на развитие физики жидкостей — и экспериментальной и теоретической. Уже в 1955 г., т. е. 10 лет спустя после первого издания книги, она вышла на английском языке в США, причем отклики на книгу не содержали тех элементов критики, которые имели место во второй половине 40-х годов, а звучали иногда просто апологетически. В 1957 г. «Кинетическая теория жидкостей» появилась в ФРГ в переводе на немецкий язык; в 1959 г., в качестве III тома Собрания избранных трудов Я. И. Френкеля, увидело свет ее 2-е издание в нашей стране, наконец, в 1968 г. в США было выпущено третье ее издание на английском языке.

Трудно привести пример другой книги, которая, трактуя проблемы непрерывно развивающейся и, хотя и широкой, но все же специальной области физики, оставалась бы в такой степени современной. Ее переиздания, включая как настоящее, так и (несомненно!) последующие, не следует рассматривать как какие-то памятники, представляющие исторический интерес. Книга Я. И. Френкеля, опередив на много лет современный ее первому изданию уровень наших знаний в области физики конденсированного состояния, и сейчас выходит как монография, насущно необходимая научным работникам и инженерам.

Если обратиться к ежегодно выпускаемым изданиям Citation Index, то видно, что ссылками на «Кинетическую теорию жидкостей» пестрят статьи современных журналов. Эта книга Френкеля, включившая итоги более чем двадцатилетней интенсивной деятельности ее автора, является наиболее часто цитируемым его произведением. Из более 1000 ссылок на работы Френкеля в контролируемых Citation Index периодических журналах за 1965—1969 гг. половина приходится на «Кинетическую теорию жидкостей». Недаром и сам Яков Ильич часто говорил, что это его и наиболее удачное, и самое любимое детище!

* * *

Специфика жидкого состояния с характерным для него интенсивным межмолекулярным взаимодействием, с одной стороны, и отсутствием упорядоченности кристаллического типа — с другой, обусловливает особые трудности в развитии теории. Существенный прогресс в теории жидкого состояния связан с трактовкой структуры жидкостей и характера теплового движения в них в температурных условиях, не слишком далеких от области кристаллизации, с позиций физики твердого тела. Развитием этого плодотворного направления, рассматривающего жидкость как систему с ближним порядком при отсутствии дальнего, созданием ряда

основных представлений и теоретическим обоснованием разных областей физики жидкостей наука в значительной степени обязана Я. И. Френкелю.

«Кинетическая теория жидкостей» занимает особое место в литературе по теории жидких и аморфных тел, так как она написана на основе нового взгляда на природу жидкого состояния и в ней впервые собраны и обсуждены важнейшие работы, посвященные этой интересной и продолжающей быстро развиваться области физической теории. В книге нашли отражение основные достижения Я. И. Френкеля в теории, описывающей тепловое движение в жидкостях, диффузию и вязкость, затрудненное вращение молекул в жидкостях и кристаллах, вращательные качания в конденсированных дипольных системах и ориентационное плавление, гетерофазные флуктуации и образование зародышей новой фазы, кинетику образования дефектов в кристаллах и ряд других явлений. В книге критически обсуждены теории других авторов и рассмотрен соответствующий экспериментальный материал.

Все эти сложные и важные вопросы изложены с большой глубиной и в то же время с изумительной наглядностью. На первый план всегда выдвинута физическая идея, природа и механизм процесса, и математическая форма не скрывает от читателя яркой физической картины.

С присущей Я. И. Френкелю щедростью на страницах книги высказывается целый ряд совершенно новых соображений и идей, мало разработанных или не разработанных вовсе, призывающих читателей к попыткам самостоятельного анализа проблем. Каждая из восьми глав книги построена на оригинальных результатах автора, относящихся к важнейшим проблемам, начиная от теории плавления простых жидкостей и кончая теорией растворов полимеров и свойств каучукоподобных веществ.

Основные коррективы, которые внесло время, сводятся к тому, что целый ряд идей, высказанных Я. И. Френкелем, по существу, на пустом месте, т. е. без обращения к данным опыта (такие данные в 40-х годах просто не могли еще быть получены как из-за отсутствия подходящих объектов, в первую очередь полимеров, так и из-за неразработанности экспериментальных методик и приборов, прежде всего радиоспектроскопических), обрел теперь, благодаря экспериментам последних лет, твердую почву.

Многие из путей, намеченных Я. И. Френкелем в «Кинетической теории жидкостей», превратились в настоящее время благодаря работам его прямых и косвенных учеников в оживленные широкие дороги, некоторые же до сих пор пустынны. Таким остается, например, подход к построению теории процессов переноса при помощи априорного введения температуры (гл. IV, § 9), хотя с точки зрения физической аксиоматики путь, предложенный Я. И. Френкелем, и современные методы температурных функций Грина связаны, по-видимому, не столь уж шатким мостом.

Критический анализ ряда существующих теорий, вскрывающий неблагоприятное положение в том или ином их пункте и указывающий на возможности физически более строгой постановки задачи, также активно

воспринимался и воспринимается читателем и побуждает его к творческой научной деятельности.

Вехи, отмечающие направление дальнейшего развития теории, расставлены Я. И. Френкелем на протяжении всей книги, начиная с первых двух глав, в которых разрабатывается общий подход к кинетической теории реальных кристаллов, с одной стороны, и жидкостей — с другой. Уже в первой главе книги, где изложена теория дефектообразования в кристаллах, данная Я. И. Френкелем и давно и прочно вошедшая в науку, сформулирован ряд проблем, являющихся, по существу, программными указаниями для современной теории. Достаточно отметить хотя бы задачу учета «взаимодействия» дефектов, вытекающую из этой главы.

Теория диффузии и вязкости простых жидкостей, принадлежащая Я. И. Френкелю и приведенная в гл. IV, прошла проверку времени и, несмотря на упрощенность моделей, является в настоящее время основой теоретических и экспериментальных исследований процессов переноса в жидкостях.

Гл. V, в которой даны трактовка эффектов, связанных с ориентацией и вращательными движениями молекул в жидкости, и критический анализ состояния теории поляризации дипольных жидкостей, послужила источником целого ряда новых исследований и предметом ссылок во многих более поздних работах разных авторов.

Большое значение имеет гл. VI, посвященная теории поверхностных явлений. Некоторые результаты этой главы, как например теория температурной зависимости поверхностного натяжения жидкостей, являются до сих пор единственным эффективным решением вопроса.

* * *

Отправляясь от двух последних глав книги Я. И. Френкеля, в которых развита кинетическая теория фазовых превращений, гетерофазных флуктуаций (гл. VII) и впервые представлена теория конформационных свойств реальных полимерных молекул, учитывающая заторможенность внутреннего вращения (гл. VIII), расскажем о «новейшей истории» некоторых его идей и концепций. Эти идеи и концепции как раз и принадлежат к числу тех, которые, как было упомянуто выше, встретили сдержанное, а иногда даже и скептическое отношение со стороны некоторых физиков. Представляется, что причиной этой сдержанности была их неожиданность и «странность». Последний эпитет принадлежит Борну. Вспоминая о периоде пребывания Френкеля в Геттингене, Борн писал в специальном выпуске журнала «Успехи физических наук», посвященном 10-летию со дня кончины Якова Ильича: «Он был буквально заполнен идеями и вместе с тем превосходно владел всей техникой теоретической физики. Хотя его идеи были иногда довольно странными, они всегда были плодотворными. Я с большим интересом знакомился также и с его последующими статьями и книгами».*

* М. Борн, УФН, 76, 431, 1962.

В рецензии на американское издание книги Я. И. Френкеля (1955 г.) Джозеф Гиршфельдер, известный специалист в области физики конденсированных состояний, высказал аналогичную мысль о том, что можно не соглашаться с Френкелем, но было бы неразумным не принимать во внимание того, что он в каждом данном случае говорит.

Другой причиной обсуждаемой сдержанности была невозможность экспериментальных проверок высказанных в книге идей, причем иногда эта невозможность казалась принципиальной.

Все резко изменилось в середине 50-х годов, чему в немалой степени способствовало бурное развитие физики и химии полимеров. На примере этих материалов будет проведено дальнейшее изложение, тем более что именно на полимерах оказалось возможным решить и некоторые общие проблемы молекулярной физики и физической кинетики, рассмотренные в главах, предшествующих VIII (непосредственно относящейся к высокомолекулярным соединениям).

В значительной мере такая возможность обусловлена медленностью физических превращений в полимерных системах. Это существенно облегчает наблюдение каждой стадии превращения, и в частности гетерофазных флуктуаций. Как известно, гетерофазные флуктуации были «приняты» не сразу, а только в 1959 г., когда Дебай именно их (а не флуктуации плотности) связал с критической опалесценцией в растворах, показал, как следует их наблюдать и оценивать их размеры, и в действительности провел такие наблюдения. Именно тогда в реальности гетерофазных флуктуаций сразу перестали сомневаться. Получив признание, они быстро распространились на физику стекол, а после появления лазеров (в данном случае — как источников света) наблюдение таких флуктуаций уже в любых системах, готовящихся претерпеть фазовый переход, стало вполне обыденным делом.

Существенно, что в полимерах и неорганических стеклах гетерофазные флуктуации легко заморозить (используя большие времена жизни); это не только доказывает тезис Я. И. Френкеля о том, что в предпереходном состоянии они находятся в своеобразном равновесии с объемной фазой, но и позволяет наблюдать их в покое и даже исследовать их внутреннюю структуру.

Интересный механизм стабилизации гетерофазных флуктуаций, связанный с автолокализацией электронов на уровне квазимакроскопической флуктуационной потенциальной ямы, недавно теоретически развитый М. А. Кривоглазом, дает основания для оптимизма в поисках экспериментальных возможностей наблюдения гетерофазных флуктуаций в упорядочивающихся сплавах, ферро- и антиферромагнетиках, сегнетоэлектрических кристаллах и т. п.

Другой принципиально важный вопрос был связан со степенью прерывности (или непрерывности) переходов типа порядок—беспорядок. Прояснение его с наибольшей отчетливостью удалось провести тоже на полимерах, ибо некоторые макромолекулы способны к образованию пра-

вильных спиралей, состоящих из одной (α-спираль Полинга—Кори), двух (двойная спираль Крика—Уотсона) или трех (в белках группы коллагена) цепей. Такие спирали обладают свойствами одномерных кристаллов (некоторые авторы так их и называют), но плавление их, именуемое обычно переходом спираль—клубок, которое по всем критериям, связанным с группами симметрии, представляя собой типичный переход первого рода, в то же время не является им, если применять критерий Эренфеста: они растянуты по температуре и любому другому внешнему параметру, вызывающему переход.

В 1962 г. американский физик Терелл Хилл, который сам внес существенный вклад в теорию переходов спираль—клубок, опубликовал книгу «Термодинамика малых систем», где обобщил тезис о размазанности переходов (т. е. непрерывности, если руководствоваться только критерием Эренфеста) на любые системы, в том числе и состоящие из малых молекул, макроскопические размеры которых (систем) или число составляющих их элементов таковы, что начинают явным образом сказываться фундаментальные запреты (абсолютно резкий переход первого рода возможен лишь в случае, если система бесконечно велика; обычные системы практически всегда критерию «бесконечности» удовлетворяют).

Наиболее эффектно в этом плане поведение тонких слоев жидкости, например адсорбционных, толщина которых соответствует нескольким молекулам, но которые в двух других измерениях могут считаться «бесконечными». Они замерзают при заведомо заниженных температурах: «плоская» вода, например, в соответствии с теорией, остается жидкой при температурах намного ниже 0° С, сами переходы неминуемо растягиваются на несколько градусов, а некоторые сингулярности вообще исчезают.

В настоящее время обсуждается вопрос, можно ли саму полимеризацию трактовать как специфический фазовый переход первого рода (по критериям групп симметрии это снова именно так), при котором возникает подобие линейного ковалентного кристалла. Если принять эту точку зрения, то непрерывность перехода из одного агрегатного состояния в другое станет уже совсем очевидной. Рассмотрим, например, что происходит в ряду н.-парафинов при постепенном увеличении числа CH_2-групп, т. е. степени полимеризации. Пентан при комнатных температурах — еще газ, гексан — уже жидкость, высшие н.-парафины — воскоподобные вещества, а их полимерный гомолог полиэтилен может существовать в нескольких «обычных» кристаллических состояниях, различающихся топологией.

Правда, в этой очевидности скрыта некоторая неочевидность, вносящая дополнительные (по сравнению с классической теорией) осложнения в вопрос о характере и прерывности переходов.

Действительно, как быть с «обычными» переходами типа кристалл $\rightleftarrows$ жидкость, если они разыгрываются как бы на фоне уже состоявшегося

более фундаментального перехода? «Обязаны» ли они в этом случае быть прерывными? По-видимому, можно уже сегодня вполне строго теоретически доказать, что даже идеальный кристаллизующийся полимер в принципе не может закристаллизоваться на 100%. Похоже, что это подводит черту под непрерывностью—прерывностью, хотя, конечно, можно всячески трансформировать слова, пытаясь загнать старое содержание в новую схему. Но как раз подобную подмену физики семантикой никогда не допускал Я. И. Френкель.

Вся эта цепь рассуждений рассыпается, если не считать полимеризацию фазовым переходом. Но тут на помощь приходят факты — снова предугаданные в VIII гл. «Кинетической теории жидкостей». Полимерная сера устойчива в диапазоне температур 150—250° С. Ниже устойчива циклическая сера S_8, выше — аналог кислорода S_2.

Так что, если говорить об агрегатных состояниях, обусловленных ковалентными связями, получится совершенно необычная фазовая диаграмма с верхней и нижней границей стабильности полимерной фазы, но с абсолютно реальным температурно контролируемым равновесием фаз. Но если есть равновесие, то есть и переходы.

С полимерами связано еще одно реализовавшееся, опять в одномерном варианте, предсказание Я. И. Френкеля. Он подчеркивал в «Кинетической теории жидкостей» (§ 2, гл. III), что всестороннее растяжение кристалла должно привести к его плавлению так же, как и повышение температуры. К сожалению, на обычных кристаллах осуществить опыт с достаточно сильным всесторонним растяжением практически невозможно (это была одна из казавшихся принципиальными трудностей экспериментальной проверки). Особенности строения полимерных кристаллов позволяют, без всякой потери общности, заменить трехмерное растяжение одномерным. Действительно, особенностью обычных полимерных кристаллов является то, что узлы решетки образованы не целыми макромолекулами, а отдельными мономерными звеньями. Поэтому в кристалле возникает наряду с привычной анизотропией особое, выделенное направление — так называемая «ось *c*». В этом направлении узлы решетки связаны ковалентно; в двух других эта связь осуществляется ван-дер-ваальсовскими силами. Поэтому, если механически растягивать кристалл в направлении оси *c*, его можно разрушить, только разрушив сами макромолекулы. При растяжении же кристалла в перпендикулярном к оси *c* направлении можно сделать то, что не удается в кристаллах обычных: увеличить расстояния между линиями и слоями параллельно расположенных (упакованных) цепочек, не разрушая сами эти цепочки. Но такое деформирование кристаллографических плоскостей без нарушения целостности системы есть не что иное, как плавление. Соответственно — и это показано прямыми опытами — растяжение полимерных пленок в направлении, перпендикулярном оси *c*, снижает температуру плавления со 150—250° С до комнатной, что и является доказательством равноценности увеличения температуры и приложения отрицательного давления.

Существенным новым физическим представлением, введенным Я. И. Френкелем, явилась концепция ориентационного плавления. Эта теория предвосхитила теорию фазовых переходов в жидких кристаллах, бурное развитие которой началось в 60-х годах. И здесь наиболее эффектные результаты были получены для полимерных лиотропных жидких кристаллов (образующихся в растворах стержневидных макромолекул), термодинамическая теория фазовых равновесий для которых была развита американским физиком П. Флори в 1956 г. (интересно, что на ранние работы, связанные с «химическим» периодом деятельности Флори, Я. И. Френкель ссылается в VIII гл.).

В последние годы оптическими методами в комбинации с ЯМР удалось четко зарегистрировать ориентационное плавление таких растворов, причем в некоторых случаях это бывали целые серии последовательных ориентационных плавлений, связанные с переходом от высших форм ориентации к более примитивным. Четкость регистрации в то же время позволила выявить размазанность (до 20°!) этих переходов (бесспорно, первого рода!) по температурной шкале.

Интересно отметить: и в жидких кристаллах были обнаружены те же типы дефектов, что в обычных кристаллах, картина которых неразрывно связана с именем Якова Ильича.

В 50-е годы была подвергнута сомнению теория конформационных свойств макромолекул, развитая в VIII гл. книги. Модель макромолекулы Бреслера—Френкеля, описанная там и рассматривающая лишь крутильные колебания относительно положения равновесия, соответствует закручивающейся полужесткой ленте; это была первая теория, принимающая во внимание заторможенное вращение мономерных звеньев друг относительно друга. Однако предсказываемые этой моделью размеры макромолекул оказались существенно завышенными. Поэтому на смену модели с крутильными колебаниями пришла поворотно-изомерная модель, детально развитая М. В. Волькенштейном.

Время примирило обе модели, каждая из которых оказалась верной для вполне определенного класса полимерных цепей. Поведение гибкоцепных макромолекул, способных к образованию каучукоподобных полимеров, адекватно описывается поворотно-изомерной моделью. Жесткоцепные, или, точнее, полужесткие, макромолекулы, подробно исследованные и систематизированные В. Н. Цветковым, присущи полимерам, которые ни при каких условиях не удается перевести в каучукоподобное состояние. Именно для этих полимеров полностью оправдывается «ленточная» модель Бреслера—Френкеля, описанная в § 6 VIII гл.

Мы ограничились лишь некоторыми наиболее яркими примерами эволюции и реализации идей, содержащихся в «Кинетической теории жидкостей». В некоторых случаях дискуссия продолжается и соответствующие вопросы нельзя считать исчерпанными. Однако продолжается не только дискуссия, продолжается и эволюция, книга продолжает жить, интенсивно резонируя с проблемами текущего десятилетия.

* * *

В краткой статье трудно дать полную характеристику этой замечательной книги. Бо́льшая часть оригинальных результатов ее автора, представленных в разных главах, вошла в золотой фонд физики жидкостей. С этой точки зрения к ней со всем правом может быть приложен термин «epochenmachend»:* «Кинетическая теория жидкостей» действительно открыла целую эпоху в теории жидкого (и шире — конденсированного) состояния.

В 1951 г. Я. И. Френкель собирался переработать свою книгу с целью расширения обзора современной теории с учетом успехов в разработке общих статистико-механических методов теории жидкостей, более полного обсуждения эксперимента и, главное, с целью введения новых разделов, посвященных твердому телу. План переработки предусматривал дальнейшее движение в направлении, указанном Я. И. Френкелем в предисловии к первому изданию книги, — к построению общей кинетической теории конденсированных систем; это нашло отражение, в частности, и в том, что в переписке с издательством (январь 1952 г.) речь шла о «Кинетической теории жидкостей и твердых тел».

Я. И. Френкель хотел добавить в этом издании книги еще одну главу, несколько расширив ее рамки даже в пределах нового заглавия: он собирался написать о ядерной жидкости и ее специфике. Известно, какой существенный вклад был внесен Я. И. Френкелем в развитие этой исключительно важной области науки. Интересно, что в тесной связи с вопросами ядерной физики, которыми он занимался в 1936—1946 гг. (даты первой и последней публикаций по рассматриваемому вопросу), находятся и некоторые работы по атмосферному электричеству и по физике облаков. Он обращается в них к проблемам гидродинамики заряженных жидкостей— думается, что его изящные (в духе рэлеевских) исследования по электризации жидких и твердых тел при распылении и по действию электрического поля на струю жидкости также нашли бы свое место в этой главе.

Уместно напомнить, что в послевоенные годы Я. И. Френкель был научным руководителем крупной отраслевой лаборатории одного из московских институтов. Более 20 печатных работ, касающихся прежде всего поверхностных явлений и поведения жидких капель и пленок, опубликовано им в соавторстве с его сотрудниками по лаборатории за этот период. Нет сомнения в том, что и эти работы были бы отражены в планировавшемся им новом издании.

Однако и в первом своем варианте «Кинетическая теория жидкостей» Якова Ильича Френкеля принадлежит к тем редким произведениям, которые благодаря силе содержащихся в них идей долгое время остаются свежим источником, питающим науку.

---

* «Делающий эпоху» (нем.).

И. Е. Тамм

ЯКОВ ИЛЬИЧ ФРЕНКЕЛЬ *

НАУЧНО-БИОГРАФИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Яков Ильич Френкель был не только крупнейшим физиком-теоретиком, но и поразительным человеком во многих других отношениях. По своему научному складу, в соответствии с классификацией, предложенной В. Оствальдом в книге «Великие люди», Яков Ильич был типичнейшим представителем ученых-«романтиков», которых Оствальд противопоставлял ученым-классикам. По характеристике Оствальда, последние мало взаимодействуют с коллегами, сосредоточивают внимание на небольшом числе основных проблем науки, но зато своими идеями решающим образом определяют развитие этих проблем.

В Якове же Ильиче со страстным увлечением наукой сочетались необычайная разносторонность, широта интересов и поразительная творческая продуктивность, обилие новых, оригинальных научных идей. Как это и характерно для «романтиков», само обилие новых идей приводило к тому, что не все они оказывались плодотворными и правильными. Но необходимость последующего критического отбора играет совершенно третьестепенную роль по сравнению с тем, что очень многие идеи Якова Ильича привели к качественно новым физическим концепциям и явились исходной точкой для развития целого ряда важных разделов науки.

Я упомяну здесь только три примера, хотя число их можно было бы легко умножить. Идея применения квантовой (или, как говорили в конце 20-х годов, «волновой») механики к электронной теории металлов принадлежит Я. И., впервые сформулировавшему основные концепции квантовой теории электропроводимости и пути разрешения тех трудностей, с которыми столкнулась в этой области классическая теория.

В теории ядерных реакций Я. И. впервые ввел понятие температуры возбужденного атомного ядра и трактовку его распада как «испарения» элементарных частиц из «нагретого» ядра.

---

* Статья печатается с небольшими сокращениями.

Вопрос о происхождении земного магнетизма столь долгое время находился в безнадежном состоянии, столь велико было число неудачных попыток разрешить эту проблему, что среди ученых вошло в привычку ссылаться на него как на типичный пример безнадежной научной путаницы. Я. И. заинтересовался земным магнетизмом с юных лет, еще гимназистом разработал некую новую теорию его происхождения, а в зрелом возрасте, через 30 с лишним лет, ему удалось предложить новую идею— так называемый «принцип динамо», — согласно которой земной магнетизм возбуждается токами, возникающими под влиянием униполярной индукции при вращении жидкого проводящего ядра Земли относительно внешних ее слоев. Уже после смерти Я. И. известный английский ученый Э. Буллард возродил его гипотезу, разработал ее количественно, математически, и в настоящее время есть все основания полагать, что гипотеза Я. И. окончательно разрешила эту сложную проблему.*

Тот прискорбный факт, что новое поколение физиков, как правило, совершенно недостаточно представляет себе значимость вклада Я. И. в современную физику, также связан с «романтическим» складом его научного дарования. Он редко подвергал свои новые идеи детальной, углубленной разработке. Это объяснялось отнюдь не недостаточным владением математической техникой или недостатком математического таланта, а лишь широтой и многосторонностью его научных интересов. Он давал главное — давал новые идеи, создавал новые концепции. Эти идеи и концепции подхватывались другими учеными, которые детально их разрабатывали, подвергали тщательному математическому анализу и в результате доказывали их справедливость (а иногда и опровергали их). Имена этих ученых известны всем специалистам в соответствующей области науки, решающая же роль идей Я. И. (хотя его имя и упоминается в первых работах «основоположников» этих областей) слишком часто оставалась в тени.

Говоря о Я. И. Френкеле, никак нельзя ограничиться одной научной стороной его деятельности. Это был живой, общительный, увлекающийся, необычайно разносторонний человек. Наряду с наукой он находил время и для игры на скрипке, и для живописи (сохранился целый ряд написанных им очень хороших картин и портретов друзей и знакомых); он не только обладал своеобразным обаянием, покорявшим даже мало знакомых с ним людей, но отличался необыкновенной душевной теплотой и был на редкость добрым человеком в подлинном, самом лучшем смысле этого слова. Очень хорошо сказал об этом А. Ф. Иоффе: «Нельзя не вспомнить деятельной помощи Якова Ильича всем, кто к нему обращался или кому он считал нужным помочь. Необычайная доброта, любовь и уважение ко всякому, в ком Яков Ильич мог предположить добрые побуждения и стремления к знанию, были настолько органически присущи светлой личности Якова Ильича, что он часто казался наивным, доверяя даже

---

* Э. Буллард, Природа, № 12, 80, 1960.

недостойным доверия. Ему чужда была сама мысль об обмане, так далек был его душевный мир от любой нечестной мысли».

Несмотря на ценность и большой объем научного наследства Я. И. (за 35 лет работы он опубликовал около 300 статей и более 20 книг), я не стану ограничиваться в дальнейшем рассмотрением только его научной деятельности, а попытаюсь по возможности воскресить его облик таким, каким его помнят друзья и товарищи по работе. Эта задача облегчается тем, что сын Якова Ильича Виктор Яковлевич привел в порядок и систематизировал обильное эпистолярное наследство отца, многие сотни сохранившихся в его семье писем, адресованных жене и родителям.* Эти письма, которые я буду в дальнейшем широко цитировать, охватывают период с 1906 примерно по 1941 г. Особенно интересны его письма времен начала революции и гражданской войны, письма из длительных заграничных командировок. Из этих писем зрисовывается образ человека, преданного идеалам революции, прожившего прекрасную жизнь: Яков Ильич был щедро наделен талантом, работал в любимой им области, был счастлив в семье.

* * *

Яков Ильич родился 10 февраля 1894 г. в Ростове-на-Дону. Его отец, Илья Абрамович Френкель, в молодости принимал активное участие в народовольческом движении. Эта его деятельность послужила причиной ареста и ссылки в Сибирь, в г. Березов, где он провел около семи лет.** Вернувшись в 1892 г. на родину, Илья Абрамович женился на Розалии Абрамовне Баткиной; Я. И. был их старшим сыном.

«В детстве, — пишет Я. И. в своей автобиографии в 1946 г., — я проявлял способности к музыке и живописи; это побудило моих родителей организовать мое обучение игре на скрипке (с 8-летнего возраста) и рисованию (с 12-летнего возраста). Оба этих занятия остались моим излюбленным отдыхом вплоть до настоящего времени».

В 1909 г. семья Френкель переезжает в Петербург; в этом городе (с небольшими перерывами) и протекает вся жизнь Я. И. Приблизительно к тому времени, когда Я. И. учился в 6-м классе гимназии, относится пробуждение его интереса к физике и особенно к математике. Этот интерес не только пассивный, но и активный: наряду с чтением специальной литературы Я. И. начинает пробовать свои силы в этом направлении и занимается теорией рядов.

Результатом этих усилий явилась большая работа, озаглавленная юным автором «Прогрессивное исчисление». Свое сочинение молодой Френ-

---

* В. Я. Френкель и в других отношениях оказал мне неоценимую помощь при написании этой статьи.

** В последние годы жизни, в 1935 г., И. А. Френкель начал писать оставшиеся незаконченными и неопубликованными воспоминания об этом времени «Путевка в тюрьму и Сибирь».

кель в июле 1911 г. показал профессору Петербургского университета Я. В. Успенскому, который обнаружил, что в представленной работе содержатся основы исчисления конечных разностей (и сумм) — предмета, развитого еще в трудах Ферма, Лейбница и Ньютона, но не включавшегося в общие курсы математического анализа, а потому и неизвестного Я. Френкелю. Я. В. Успенский сообщил ему обо всем этом, естественно, сильно огорчив. Он снабдил Френкеля списком монографий по исчислению конечных разностей; соответствующие книги (включая книгу А. А. Маркова) с тех давних лет сохранились в библиотеке Я. И. Френкеля; поля их испещрены его карандашными пометками.

В 1913 г. Я. И. окончил гимназию с золотой медалью и в том же году поступил на математическое отделение физико-математического факультета Петербургского университета.

Преподавания теоретической физики в те годы в университете практически не велось. Соответствующие курсы (на весьма низком уровне) читал проф. Н. А. Булгаков. Я. И. вспоминал о нем с улыбкой; это был большой путаник и чудак. Приступал он к чтению своих лекций еще находясь в коридоре, входя в аудиторию, продолжал говорить, а слушали его 3—4 студента, которые, чтобы не срывать курса, сговаривались между собой о «дежурстве» на его лекциях. Но Н. А. Булгаков видел выдающиеся способности Я. И. и довольно энергично хлопотал об оставлении его при университете для подготовки к профессорской деятельности.

В октябре 1916 г. Я. И. в трехгодичный срок оканчивает физико-математический факультет университета (по «математическому разряду»); его дипломная работа посвящена строению атома в свете радиоактивных излучений (впоследствии она была опубликована в виде серии статей на страницах ЖРФХО [1]). По представлению профессоров Хвольсона, Булгакова и Рождественского Я. И. был оставлен при Петербургском университете «для приготовления к профессорской и преподавательской деятельности»; он работал там до начала 1918 г.

Теоретической физикой Я. И. занимался, таким образом, самостоятельно. В упоминавшейся автобиографии он пишет, что первое его исследование по теоретической физике возникло в результате участия в работе физического семинара, организованного А. Ф. Иоффе (с осени 1916 г.) при Политехническом институте. Эта работа была посвящена физике контактных явлений и содержала плодотворную идею об электрическом двойном слое на поверхности твердых и жидких тел. Доброжелательная критика со стороны А. Ф. Иоффе сыграла, по словам Я. И. Френкеля, стимулирующую роль; его исследование было опубликовано на английском и русском языках (см. [2]).

Я. Г. Дорфман, вспоминая о времени участия Френкеля в работах семинара Иоффе, пишет: «Уже тогда Яков Ильич выделялся своей огромной разносторонней эрудицией. Хочется особо отметить то удивительное добродушие и терпение, которое он проявлял, делясь своими обшир-

ными познаниями с младшими участниками семинара. Эта замечательная черта отличала Якова Ильича в течение всей его жизни».*

Трудно переоценить ту громадную роль, которую сыграли в деле развития физики в нашей стране как сам А. Ф. Иоффе, так и группа молодежи, организовавшаяся под руководством Иоффе, — они были подлинными пионерами современной физики в Советском Союзе. Ведь несмотря на существование отдельных корифеев науки вроде П. Н. Лебедева, как преподавание физики, так и исследовательская работа в области физики в целом находились в дореволюционной России на крайне низком уровне. Чтобы стало понятно, почему Я. И. пришлось быть самоучкой, достаточно привести два характерных примера. Когда я учился в 1914—1918 гг. в Московском университете, в курсе физики проф. Станкевича теория Максвелла вообще не затрагивалась, так как считалось, что по своей сложности эта теория не поддается лекционному изложению.**

Второй пример. А. Ф. Иоффе рассказывал при мне, что когда он, проработав некоторое время в Германии у Рентгена, начал работать в Петербургском университете, профессор физики И. И. Боргман спросил его, какие научные исследования он собирается поставить. Когда А. Ф. Иоффе изложил свои планы, Боргман спросил, кто и где уже проводил такие исследования. Услыхав, что этого еще никто нигде не делал, профессор изумился: «Что за самомнение у Вас, молодой человек, — сказал он А. Ф., — нам нечего пытаться искать новое; было бы уже очень хорошо, если бы мы смогли правильно воспроизвести у нас в стране измерения, сделанные за границей».*** Именно ленинградской школе физиков мы в значительной степени обязаны тем, что в настоящее время такого рода высказывания звучат попросту нелепо.

Интересно, что первая печатная работа Я. И. была опубликована на страницах русского журнала «Автомобиль» [3] под названием «Механические условия работы дифференциала». Происхождение этой работы связано с дружбой Я. И. и Н. В. Фаусека, одаренного конструктора, который после революции работал в авиапромышленности. Описание его оригинальных конструкций часто помещалось на страницах журнала «Автомобиль». Очевидно, по его просьбе Я. И. и провел соответствующую работу.

Осень и зиму 1916—1917 гг. Я. И. очень много работает. Он часто выступает на семинарах Иоффе, на заседаниях Физико-химического общества. Наряду с упомянутыми чисто физическими работами

---

* Я. Г. Дорфман. Вступительная статья ко второму тому «Избранных сочинений» Я. И. Френкеля. М., 1958, стр. 4.

** Правда, она излагалась в специальном курсе «по выбору» доц. А. Бачинского, но я на экзамене по этому предмету получил 5 только за то, что при выводе формул на доске написал знак векторного произведения и знал, каков смысл этого произведения; никаких других вопросов мне вообще не задавалось.

*** Об этом эпизоде А. Ф. Иоффе рассказал в своей книге «Встречи с физиками» (М., 1960, стр. 127).

того периода [1, 2] он пишет статью, оставшуюся незаконченной и неопубликованной, под названием «Общий характер жизненных процессов». В этой работе Я. И. пытается определить основное различие между живой и мертвой природой. Различие Я. И. видит в том, что для тел мертвой природы характерно стремление к состоянию устойчивого равновесия, отклонения от которого, вызванные той или иной причиной, вызывают силу, стремящуюся уменьшить отклонение и противодействовать силе, это отклонение вызывающей. «Нормальное состояние всякой мертвой системы есть состояние устойчивого равновесия, — пишет Я. И., — в то время как нормальное состояние всякой живой системы, с какой бы точки зрения она ни рассматривалась (механической или химической), есть состояние неустойчивого равновесия, в поддержании которого и заключается жизнь».

Осенью 1917 г. выходит из печати упоминавшаяся уже статья Я. И. о двойном электрическом слое на поверхности твердых и жидких тел [2] (заметим, что она была включена в число избранных работ Я. И. во втором томе собрания его сочинений). Эта работа получает положительную оценку русских физиков, в частности О. Хвольсона, с которым Я. И. договаривается о сдаче магистерских экзаменов.

На первый из этих экзаменов Я. И. вышел рано утром 26 октября (по старому стилю), но дальше Дворцового моста не был пропущен патрулем революционных матросов. Когда спустя несколько дней Я. И. разъяснил причину своей неявки одному из членов экзаменационной комиссии, профессор гневно сказал: «Молодой человек, для людей науки не существует никаких революций».

Вот отрывок из письма Я. И. отцу от 14 ноября 1917 г.:

«Пишу сие в 5 часов утра на парадной лестнице дома № 4 по Мытнинской ул., который своею особою призван охранять от 3-х до 6-ти утра — неизвестно от кого. Послезавтра эти дежурства на парадных лестницах собираются отменить. Однако я был рад этому случаю, так как воспользовался им для написания целого ряда писем, тогда как днем у меня будет мало времени. Итак, вчера я сдал свой первый магистерский экзамен. Происходило дело на квартире у Хвольсона, который слегка заболел. Туда явились Рождественский и Булгаков.

Вообще этот экзамен — сущая формальность или, если хочешь, как и все экзамены — предлог для занятий. Хотя в смысле приобретения или закрепления знаний эти две недели не пропали для меня даром, однако жаль утерянного времени! До рождества остается всего лишь месяц, а мне предстоит сдать еще три экзамена».

12 декабря Я. И. в один присест сдает всю математику — экзамен принимает у него акад. Стеклов — и, таким образом, в рекордно короткий месячный срок преодолевает магистерский барьер.

К этому времени окончательно решается (возбужденный Таврическим губернским земством еще в 1916 г.) вопрос об организации университета в Ялте, в помещении бывшего царского (Ливадийского) дворца. Стремясь

соединиться со своей семьей, переехавшей в Крым еще в начале 1917 г., Я. И. принимает решение о работе в этом университете в качестве приват-доцента и в начале 1918 г. выезжает из Петрограда в Крым. К этому времени в стране уже началась гражданская война. Я. И. вместе со своим братом Владимиром Ильичом, в то время студентом-медиком, и еще одним спутником с трудом добрались до Симферополя, а оттуда, уже пешком, двинулись в Ялту. Где-то в районе Алушты навстречу им выехал разъезд военных. Желая узнать далеко ли до Алушты, Я. И. начал свой вопрос с обращения «товарищи», к которому привык в Петрограде. Это обращение едва не привело к катастрофе: то была группа белогвардейцев. По счастью инцидент удалось уладить, и Френкели благополучно добрались до Алушты (которая через 2 дня была занята революционными моряками Черноморского флота), а вслед за этим — и до Ялты.

Крымский период жизни Я. И. охватывает три года. То были тяжелые годы; в течение этих лет Крым сначала был оккупирован немцами, а затем «союзниками». Особенно тяжелым был период хозяйничанья деникинцев и врангелевцев (июнь 1919—ноябрь 1920 г.).

Крымский университет был открыт в мае 1918 г. в Ялте, но с осени того же года был переведен в Симферополь. Условия работы в нем хорошо характеризуются решением Совета университета от октября 1920 г., в котором указывалось, что «сотрудники университета доведены до такой крайней степени нищеты, при которой начинается вымирание определенной общественной группы».*

Состав преподавателей университета был в основном реакционным. Но там работали также достойные и талантливые люди, впоследствии ставшие широко известными. С рядом из них Я. И. подружился, причем эта дружба не оборвалась и в последующие годы. Это прежде всего относится к Николаю Митрофановичу Крылову, заведовавшему в университете «математической лабораторией». Я. И. называл его Главкоматом. На кафедре у Н.М. Крылова собралось много талантливых людей. Среди них был, в частности, Михаил Людвигович Франк (впоследствии профессор Политехнического института в Ленинграде), Н. С. Кошляков, Л. А. Вишневский. Несколько позже на той же кафедре начал работать Владимир Иванович Смирнов. В конце 1919 г. в Симферополь приехал я и в качестве ассистента начал работать в физической лаборатории. К этому же времени относится и мое первое знакомство с Я. И., которое к концу 20-х годов переросло в крепкую дружбу.

Яков Ильич сближается также с биологами, работавшими в Симферополе, куда вскоре переезжает университет, и прежде всего с Александром Гавриловичем Гурвичем. Беседы с ними оказали существенное влияние на Я. И., укрепив в нем интерес к биологии. Как известно, впоследствии Я. И. неоднократно обращался к этой области знаний и опубли-

---

* См. «Историю Крымского пединститута» Ф. С. Загородских и др., Симферополь, 1960, стр. 8.

ковал ряд работ по биофизике, одну из них (в 1943 г.) — совместно с А. Г. Гурвичем [4] (в те годы в Казани, во время эвакуации, Я. И. написал чрезвычайно удачный его портрет). На семинаре у Гурвича в 1920 г. Я. И. прочел доклад на тему «Противоположность жизненных и безжизненных процессов», явившийся развитием упоминавшейся работы 1916 г.

Что касается кафедры физики, на которой работал сам Я. И., то состав ее был крайне немногочисленным и поначалу ограничивался киевским профессором Л. И. Кордышем и самим Я. И. Позднее, в 1920 г., на кафедру был зачислен ряд ассистентов; для них Я. И. прочел курс по теории кристаллов, явившийся первым приближением к книге, которую он издал тремя годами позже, уже в Петрограде.

С осени 1918 г. Я. И. приступает к чтению курса общей физики для студентов I и II курсов; его слушателями были в основном медики. Эти лекции издавались в виде отдельных брошюр. В письме от февраля 1919 г. Я. И. пишет родителям в Ялту:

«Наш университет удивительно быстро превратился в обычную облезлую храмину с ее обычными жрецами — хранителями старины. Он словно родился покрытый пылью и плесенью минувшего. Ни одной живой струи, ни одного нововведения — все по-старому! Невольно приходит в голову сравнение со старой шарманкой! Впрочем, гнет рутины тяготеет не только над университетом, но и над всеми учреждениями, прозябающими на «благодатном» юге России. Печатание моих лекций временно приостановлено за отсутствием денег у студенческой издательской комиссии. Таким образом, мне не приходится торопиться с писанием своего курса. Николай Митрофанович (Крылов, — *И. Т.*) советует мне взяться за диссертацию, и я, пожалуй, последую его совету».

В другом письме того же времени читаем:

«Хочется подзаняться как следует. К сожалению, научные журналы безнадежно застряли в Харькове. Таким образом, по своей специальности мне нечего читать, кроме лекций, но их некому слушать. Впрочем, это относится лишь к второкурсникам. . . У нас начинает понемногу налаживаться физический кабинет, а в скором времени мы сможем устроить и механическую мастерскую».

Работы по организации физического кабинета проводил в основном брат Якова Ильича, Сергей Ильич, которому в то время было 19 лет и который, будучи студентом университета, одновременно исполнял обязанности ассистента кафедры физики. Это был, по рассказам Я. И., исключительно одаренный юноша. Он трагически погиб в начале 1920 г.

В апреле 1919 г. «союзники» были изгнаны из Крыма и в Симферополе установилась Советская власть. Я. И., продолжая свою преподавательскую деятельность, заведует в Крымском комиссариате народного просвещения отделом высших школ. В очерке, посвященном истории Крымского педагогического института,* читаем:

* Стр. 9; см. сноску на стр. 558.

«Среди профессорско-преподавательского состава университета были и активные борцы с интервентами и белогвардейцами. Так, например, приват-доцент Я. И. Френкель (впоследствии член-корреспондент АН СССР) был привлечен деникинцами к ответственности за то, что в составленной им в период кратковременного существования Советской власти в Крыму в апреле—июне 1919 г. брошюре призывал к борьбе с белогвардейскими бандитами».

Непосредственно после захвата Симферополя деникинцами Яков Ильич был заключен в тюрьму. Сохранилось его письмо к матери, написанное оттуда в тонах, которые могли бы успокоить его близких:

«Я довольно много занимаюсь чтением Друде и Граве. Начал писать свою статью; теперь выжидаю получения своих лекций, которых мне до сих пор не передали. Поигрываю в шахматы собственного изготовления с Рабиновичем и Красноперовым (заключенными в ту же камеру, что и Я. И., — *И. Т.*). Это занятие в стенах тюрьмы воспрещается, и позавчера вечером помощник начальника, в пьяном виде ревизовавший камеру, отобрал у нас «доску», вместо которой мы сделали другую. Беседуем, по обыкновению, на политические и личные темы. Итак, повторяю, мне совершенно не скучно. От тоски же меня избавляет оптимизм и философское настроение, о чем я уже писал. Если не предаваться мыслям о том, что было бы и т. д., чего я стараюсь не делать, то можно жить припеваючи, как в санатории. Вся разница в том, что в санатории бывают комнаты, которые закрываются изнутри, а в тюрьме — камеры, закрывающиеся снаружи».

Энергичные хлопоты друзей Я. И. по университету завершились тем, что спустя два месяца он был выдан на поруки группе преподавателей, но от работы в университете был на полгода отстранен.

Ныне покойный Торичан Павлович Кравец, бывший в то время профессором Харьковского университета, рассказывал, что к нему через ректорат была переправлена бумага, в которой некий деятель деникинской контрразведки запрашивал, действительно ли «большевистский агитатор» Я. И. Френкель является физиком, за которого он себя выдает. В ответ на этот запрос Т. П. написал, что перу Я. И. Френкеля принадлежит, по его мнению, одна из наиболее выдающихся работ, опубликованных в течение последних лет в Журнале Русского физико-химического общества (имелась в виду работа о двойном слое). Об этом эпизоде Т. П. вспомнил незадолго до войны, когда он, Я. И. и несколько физиков возвращались с одного из заседаний конференции, посвященной природе скрытого фотографического изображения. Доклад Т. П. вызвал возражения Я. И., и Т. П. шутливо сказал: «А знаете ли, Я. И., я был в свое время гораздо менее суровым критиком ваших работ,» — и тут Т. П. рассказал о своем отзыве.

В конце ноября 1920 г., после разгрома Врангеля, в Крыму устанавливается Советская власть. Последние недели перед освобождением Симферополя Я. И., которого своевременно предупредили о намечавшемся



Я. И. Френкель. 1944 г.
(автопортрет)

его аресте, скрывался у друзей. Сразу же после восстановления Советской власти Я. И. приступает к исполнению обязанностей заведующего отделом высшего и профессионально-технического образования Крымского наркомпроса.

В конце декабря 1920 г. Яков Ильич женится на Сарре Исааковне Гординой, в то время студентке биологического факультета университета. Очень умная, чуткая и отзывчивая женщина, Сарра Исааковна сыграла большую и благотворную роль в жизни Я. И.; их горячая взаимная любовь и настоящая дружба не увядали до конца их дней.

В начале 1921 г. по вызову А. Ф. Иоффе Я. И. с женой уезжает из Крыма и направляется в Петроград (еще в декабре 1918 г. Я. И. был избран действительным членом вновь организованного Рентгеновского института, президентом которого был А. Ф. Иоффе). Сразу же по приезде Я. И. избирается также преподавателем Политехнического института, где начинает читать курс лекций по электродинамике и некоторое время ведет практические занятия по математике.

В начале марта 1921 г. Я. И. встречается с М. Горьким и просит его содействия в улучшении тяжелых материальных условий, в которых находились преподаватели и студенты Крымского университета. Это содействие в то время оказать не удалось, так как из-за топливного кризиса и вытекавших отсюда транспортных затруднений сообщение с Крымом было прервано.

В Петрограде Я. И. с головой уходит в работу. Менее чем за пять лет он издает пять книг. В предисловии к первой из них («Строение материи», вышла в 1922—1924 гг. в трех частях) А. Ф. Иоффе писал: «Книга Я. И. Френкеля представляет ценный вклад не только в общую физическую литературу. Нигде еще вся современная литература вопроса о строении материи не подвергалась с такой полнотой теоретическому анализу».

В 1923 г. Я. И. издает «Теорию относительности», написанную на основе лекций, прочитанных им в летнем семестре 1922 г. на физико-механическом факультете Политехнического института. Это было, как отмечает сам Я. И., первое (на русском языке) «непопулярное руководство» по предлагаемому предмету.

В 1924 г. выходит его монография «Электронная теория твердых тел», написанная по предложению А. Ф. Иоффе. В книге частично нашли отражение представления Я. И. о тепловом движении в твердых телах, легшие в основу его более поздних оригинальных работ.

В течение 1925 г. выходят две книги Я. И.: «Электричество и материя», представлявшая собой популярную переработку «Строения материи», и «Курс векторного и тензорного анализа с приложениями к механике» на основе читанных Я. И. лекций. Наряду с опубликованными книгами Яков Ильич весной 1924 г. заканчивает «Электродинамику», которую Госиздат в то время отклонил, поскольку эта книга, по мнению директора издательства, не могла рассчитывать на широкий круг читателей.

Вместе с тем Я. И. опубликовывает в течение этого времени в ЖРФХО и Zeitschrift für Physik более полутора десятка оригинальных работ. Эти работы — по теории электропроводности металлов, по теории явлений конденсации и адсорбции, по электронной теории твердых тел — выдвинули Я. И. в число ведущих физиков Советского Союза и сделали его имя известным далеко за пределами нашей страны.

В сентябре 1924 г. Я. И. выступает с пятью докладами на съезде физиков в Ленинграде. На этом съезде присутствовал П. С. Эренфест, высоко оценивший работы Я. И. Яков Ильич пишет отцу (19 сентября 1924 г.):

«Я имел на съезде большой успех. . . этому способствовал в высокой степени Эренфест, который всячески старается меня выдвинуть. Говорил со мной третьего дня о заграничной поездке, причем оказалось, что условие насчет оставления семьи в России или другом месте, о котором мне сообщал как об условии рокфеллеровской комиссии А. Ф. (Иоффе, — *И. Т.*), исходило от него. „Можете, — говорил он мне, — все деньги отсылать семье и жить на одном черном хлебе — дело ваше; но вы должны прожить эти шесть месяцев без семьи, чтобы как следует использовать это время“. Я мог бы, по словам Эренфеста, отлично устроиться за границей и без его содействия, но свое содействие он готов оказать лишь при вышеозначенном условии. И я полагаю, что он прав».

Высокая научная активность Я. И. объясняется (не говоря о природных способностях) прежде всего той обстановкой, в которой он работал. В Рентгеновском институте собрался исключительно дружный и талантливый коллектив. Его ядро составляли П. Л. Капица, Н. Н. Семенов, П. И. Лукирский, Ю. Б. Харитон, Я. Г. Дорфман, В. Н. Кондратьев, Г. А. Гринберг и многие другие — прямые или косвенные ученики А. Ф. Иоффе. Кроме этого, в те годы превращалась в кинетическую, творческую энергию та потенциальная энергия в виде знаний и накопленного педагогического опыта, которая «аккумулировалась» Я. И. в течение трехгодичного пребывания в Крыму.

Казалось бы, такая колоссальная работа могла быть выполнена ученым-аскетом, замкнувшимся в своем кабинете и не знающим никаких других интересов, кроме научных. Но Я. И. в тот период не оставляет своих занятий музыкой и живописью, является непременным участником веселых вечеров, периодически устраиваемых сотрудниками Рентгеновского института. Вообще трудно себе представить более живого и общительного человека, чем Яков Ильич.

В 1925 г., по представлению П. Эренфеста, Я. И. получает стипендию из рокфеллеровского фонда, выдававшуюся наиболее способным молодым ученым, и осенью уезжает в годичную командировку в Германию. Вместе с ним едут его жена и старший сын, поселившиеся в Ницце, куда Я. И. наезжает из Гамбурга и Геттингена. Год, проведенный Я. И. в Германии, совпал с периодом становления квантовой механики; Я. И. имел возможность познакомиться и сотрудничать с рядом ее основателей, в первую

очередь с В. Паули и М. Борном. Он жил в Геттингене в то идиллическое время, о котором сейчас много пишут и называют «геттингенским периодом» развития физики. Пребывание за границей и возможность такого общения оказали большое влияние на дальнейшие работы Я. И.

Как обстановка, в которой работал Я. И. за границей, так и характер его собственной деятельности лучше всего иллюстрируется многочисленными его письмами. *

Менее чем через год по возвращении из Германии Я. И. принимает участие в конгрессе, посвященном памяти Вольты, собравшемся в Комо (Италия). На этом конгрессе он выступает с докладом, в котором впервые формулирует основные положения квантовой теории электропроводности [5]. Я. И. указал, что аномально большой пробег электронов проводимости в металлах (по сравнению с постоянной решетки) находит объяснение в волновой природе электрона. Идеально правильная кристаллическая решетка оказывается прозрачной для электронных волн, которые рассеиваются только на неоднородностях решетки (в том числе неоднородностях, обусловленных ее тепловыми колебаниями). Эти положения легли в основу современной теории электропроводности, в дальнейшем развитой Ф. Блохом и др. Содержание своего доклада Я. И. излагает Эйнштейну в Берлине, проездом в Италию. В Италии Я. И. знакомится с Зоммерфельдом. Он пишет жене 26 сентября 1927 г. из Неаполя:

«Ехал я в Неаполь с Зоммерфельдом. Мы с ним по дороге немало разговаривали, разумеется, о физике. Он уже человек немолодой (58 лет); держится очень просто и мило. Жаль, что лет 10 тому назад я не мог попасть к нему в ученики. Почти все наиболее талантливые теоретики (в Германии, отчасти и в других странах) являются его учениками».

В течение 1927—1929 гг. Я. И. публикует более 20 работ, в основном посвященных теории металлов. Одновременно Я. И. заканчивает второй том «Электродинамики» и опубликовывает «Введение в волновую механику» — один из первых учебников, посвященных этой только что возникшей науке. Обе книги были написаны на русском языке, но сначала увидели свет за границей (в Германии).

К концу 20-х годов работы Я. И. получили широкую известность и признание. Эти работы можно разбить на три основные группы.

Первая из них относится к теории металлов и открывается упоминавшейся работой [2], в которой была развита теория контактных потенциалов и поверхностного натяжения металлов. В 1924 г. Я. И. публикует статью [6], в которой излагается теория «блуждающих» электронов. В ней Я. И. установил основное положение современной электронной теории металлов, а именно тот факт, что кинетическая энергия электронов проводимости в металлах практически не зависит от температуры (вопреки основ-

* После появления в печати статьи И. Е. Тамма эта переписка Я. И. Френкеля дважды публиковалась (см.: Путп в незнаемое. М., 1965; В. Я. Френкель. Яков Ильич Френкель. Л.—М., 1966). Поэтому мы опускаем здесь выдержки из переписки Я. И. Френкеля, которые были приведены И. Е. Таммом. (Прим. ред.).

ному положению классической теории Друде), а определяется квантовыми условиями. Применив к описанию электронов теорию Бора, Я. И. показал, что конденсация металлического пара в кристалл сопровождается «коллективизацией» валентных электронов, утрачивающих своего «хозяина» и обретающих возможность «блуждать» по металлу. Эти электроны и ответственны за характерную для металлов электропроводность. Я. И. показал, что из его теории вытекают все подтвержденные опытом результаты теории Друде (закон Видемана—Франца и т. д.) и вместе с тем устраняются внутренние противоречия классической теории, приводившие к известной «катастрофе с теплоемкостью».

О доложенной на конгрессе в Комо теории электропроводности [5] уже упоминалось. Другой очень важной идеей Я. И. [7] (которая, как он отмечает, возникла в его дискуссиях с Я. Г. Дорфманом) было впервые предложенное им объяснение природы ферромагнетизма, сводящееся к тому, что ввиду обменного взаимодействия электронов соответствующая часть их электростатического взаимодействия зависит от взаимной ориентации их спинов, т. е. от их результирующей намагниченности. Именно этой электрической энергией взаимодействия и обусловлена большая разница в энергиях намагниченного и ненамагниченного состояний ферромагнетиков, необъяснимая вне квантовой теории. Классическая работа Гейзенберга,* в которой та же идея была независимо развита более полно и строго, появилась через несколько месяцев после работы Я. И. К той же группе работ примыкает известная статья [8] (совместно с Я. Г. Дорфманом), где авторами дана теория вейссовских доменов в ферромагнитных телах и указана зависимость размеров этих доменов от полных размеров образца.

Яков Ильич развил теорию вырожденного релятивистского газа и применил ее результаты к проблеме внутреннего строения звезд [9]. При этом он показал, что масса стабильной звезды, находящейся в вырожденном состоянии, не может превосходить определенного максимального значения, ненамного превышающего массу Солнца. Наконец, им был дан вошедший в учебники вывод формулы для нулевой энергии вырожденного ферми-газа [7].

К этому же периоду относится начало работ Я. И. в новом направлении, о котором он говорит в своей автобиографии следующее: «Хотя я занимался очень разнообразными вопросами физики, физической химии и геофизики, моя излюбленная тематика относилась к строению вещества, в особенности к строению твердых и жидких тел».

Мы здесь остановимся только на двух работах рассматриваемого периода. Первая из них [10] посвящена теории адсорбции; в ней дано объяснение критической температуры конденсации молекулярного пучка на поверхности твердого тела и выдвинуто представление о «ползании» адсорбированных молекул [эти представления спустя 20 с лишним лет

* W. Heisenberg, Z. Phys., 49, 619, 1928.

Я. И. распространил на тот случай, когда на поверхности тела адсорбированы не чужеродные, а, так сказать, свои «собственные» атомы (молекулы) кристалла]. Указанная работа проводилась в тесном контакте с Н. Н. Семеновым и Ю. Б. Харитоном, и ее результаты были несколько позднее изложены в соответствующей совместной статье [11].

В другой работе [12] дана прочно вошедшая в науку теория движения атомов и ионов в кристаллах. Я. И. обратил внимание на то, что наряду с испарением атомов с поверхности кристаллической решетки в окружающее пространство может иметь место своеобразное испарение атомов из равновесных положений в пространство междоузлий [ионы в междоузлиях, как заметил А. Ф. Иоффе, играют определяющую роль в электропроводности ионных кристаллов; в работах А. Ф., однако, оставлялись без внимания пустые узлы решетки, образовавшиеся за счет ухода атома (иона) в междоузлие]. Такого рода диссоциация кристаллической решетки на атомы (ионы) в междоузлиях и вакантные узлы (дырки) приводит к образованию того, что в литературе получило название «дефектов по Френкелю». Дырка (или вакантный узел решетки) может перемещаться по кристаллу независимо от покинувшего ее атома. Она может, в частности, «испариться», выйдя на поверхность.* Атомы в междоузлиях совместно с вакантными узлами (дырками) и образуют картину реального кристалла.

В этой же работе Якова Ильича получено теоретическое выражение для электропроводности ионных кристаллов и введено представление о колебательно-поступательном движении молекул в жидкостях и вообще в аморфных телах. При этом Я. И. развил картину «кочевого» движения молекул жидкости и вычислил среднее время их «оседлой» жизни. Это представление оказалось чрезвычайно плодотворным и в той же статье нашло применение для теоретического рассмотрения процессов диффузии и построения количественной теории вязкости жидкостей. Вычисления, проведенные в последние годы на электронно-счетных машинах для выяснения характера движения частиц в жидкости, полностью подтвердили изложенные представления Я. И.**

Третья группа работ относится к фундаментальным проблемам, связанным с элементарными частицами. Работа [13] посвящена релятивистской теории вращающегося электрона. Хотя эта проблема была окончательно решена лишь в более поздних работах Дирака, работа Я. И. знаменует собою существенный прогресс в наших представлениях. В частности, Я. И. впервые ввел в качестве характеристики магнитного момента частицы не вектор μ_α, а антисимметрический тензор $\mu_{\alpha\beta}$, временные компоненты которого ($\alpha=4$ или $\beta=4$) определяют собою электрический момент частицы (они обращаются в нуль в ее системе покоя). Именно этим тензором и характеризуется в современной релятивистской теории воз-

---

* Заметим, что этим процессом испарения дырок и вообще дефектов решетки в настоящее время пользуются для получения идеальных, бездефектных кристаллов.

** В этой связи см. обзор И. З. Фишер (УФН **69**, 349, 1959).

можный добавочный (т. е. не чисто спиновый) магнитный момент частицы. В работе 1928 г. [14] Я. И. предложил уравнение, которое, по его мнению, должно было бы описывать движение электрона с учетом требований теории относительности. Как выяснилось в дальнейшем, это выведенное Я. И. уравнение применимо для описания движения векторных мезонов (со спином 1) и идентично уравнениям Прока (1936 г.).

Все эти работы (общее число которых к концу 1929 г. составляло 60) наряду с книгами Я. И., изданными у нас и за рубежом, выдвинули его в число ведущих теоретиков мира. В 1929 г. Я. И. избирается членом-корреспондентом Академии наук СССР.

Осенью 1930 г. Яков Ильич уезжает в годичную командировку в США в качестве так называемого «приглашенного» профессора Миннесотского университета в Миннеаполисе. Письма Я. И. из Америки к жене и родителям ярко характеризуют его исключительную работоспособность, содержат много интересных наблюдений над американской жизнью того времени и вместе с тем свидетельствуют о том, с каким рвением и энергией Я. И. старался в беседах и многочисленных выступлениях ознакомить американцев с идеалами советского строя. Отметим, что в США Я. И. много работал над книгой по квантовой (волновой) механике.

Первая часть «Волновой механики» Я. И. была напечатана в Англии в 1932 г. и вскоре (1936 г.) вышла там вторым изданием. Вторую часть книги Я. И. написал уже по возвращении на родину (она была издана в Англии в 1934 г.). В течение 1933—1935 гг. вышли в русском издании оба тома «Электродинамики» и «Волновой механики».

Яков Ильич умел легко излагать свои мысли на бумаге. Писал он с исключительной быстротой, причем равно свободно как на русском, так и на иностранных языках (английском, французском и немецком). Несмотря, однако, на эту быстроту и легкость, писание книг, а также и техническая работа, связанная с их изданием, занимали очень много времени. Поэтому Я. И. не прекращал своей работы и летом, во время отпуска. В июле 1935 г. Я. И. пишет отцу в письме из Железа — живописного дома отдыха на берегу реки Луги, где он неоднократно отдыхал с семьей:

«Я даже почти не гуляю: как это ни странно — не хватает времени. До обеда я занимаюсь; сегодня, например, написал 18 стр. большого формата. Вечером регулярно поигрываю на скрипке с Сергеем Федоровичем Васильевым или проф. Бауэром — также скрипачом (я привез большое количество дуэтов). А после ужина, т. е. после 9 часов, «болтаюсь» или пишу письма, как например сейчас. Для рисования у меня покамест еще не хватает времени. Займусь им, вероятно, лишь после того, как окончу книгу.* Надеюсь, что мне это удастся числу к 25-му. Тогда я снова приеду в Ленинград — сдавать свою книгу издательству. К сожалению, после окончания книги я еще не буду совсем свободен; останутся две

---

* Имеется в виду второй том «Электродинамики».

статьи, редакция переводов. Не помню лета, когда бы я был совершенно свободен от литературных обязательств!».

В начале 30-х годов начался сыгравший очень большую роль в деле развития физики в нашей стране процесс отпочкования некоторых лабораторий Ленинградского физико-технического института (ЛФТИ), руководимого в то время акад. А. Ф. Иоффе, выделения их в отдельные институты, организованные как в пределах Ленинграда, так и в других городах (Харькове, Свердловске, Днепропетровске, Томске и т. д.). В течение ряда лет Я. И. наряду с заведованием теоретическим отделом ЛФТИ возглавляет теоретический отдел Института химической физики (также выделившегося из ЛФТИ). Он часто выезжает для консультаций и лекций в упомянутые новые институты, а также в Киев, Одессу, Ростов, оказывая немалое влияние на становление физики в различных городах Советского Союза.

В 30-е годы Яков Ильич исключительно интенсивно работает. За десятилетие им опубликовано около 100 печатных работ и издано (и переиздано) 10 книг.

В 1930—1931 гг. во время пребывания в США Я. И. разрабатывает проблему поглощения света в твердых телах [15] и показывает, что если электрон какого-либо атома тела, поглотив квант света, перешел в возбужденное состояние, то это возбуждение может (с определенной скоростью) передаваться от атома к атому. Такое подвижное возбужденное состояние, названное Я. И. «экситоном», ведет себя подобно частице (и может быть описано соответствующими волнами возбуждения). При этом, однако, не происходит переноса электрического заряда. Дырка, образовавшаяся в результате возбуждения электрона в заполненной полосе энергетического спектра электронов тела, совместно с электроном, которому эта дырка обязана своим существованием, образует своеобразный «экситонный атом», характеризующийся своим энергетическим спектром.

Такого рода спектр был обнаружен в опытах Е. Ф. Гросса и его сотрудников в конце 1951 г.; с тех пор число работ, посвященных теории и экспериментальному исследованию экситонов, растет из года в год, причем понятие экситона стало настолько привычным, что почти утратило связь с его творцом.

Электронной теории посвящен целый ряд статей этих лет; одна из них, в частности, является дальнейшим развитием теории экситонов [16], в другой [17] (совместно с А. Ф. Иоффе) обсуждается эффект выпрямлениия на контакте металла с полупроводником.

В эти годы Яков Ильич развивает свои идеи о близости свойств жидких и твердых тел [18—20].

В работе [21] он создает понятие так называемого ориентационного плавления жидкостей, сводящегося к ликвидации дальнего порядка в распределении равновесных ориентаций дипольных молекул жидкостей (а не к переходу от вращательных качаний к свободному вращению) при сохранении ближнего порядка и связанного с ним характера теплового

движения, т. е. вращательных качаний. Наличием такого ориентационного плавления и объясняются известная из опыта аномалия теплоемкости и скачок электрической поляризации в кристаллах галоидоводородных соединений (типа хлористого и бромистого водорода). Работы В. Н. Цветкова с жидкими кристаллами (анизотропными жидкостями), выполненные несколькими годами позднее, подтвердили теоретические предсказания Я. И. о существовании ориентационного плавления, происходящего при температуре, более высокой, чем обычная температура плавления (для температуры ориентационного плавления он получил формулу, аналогичную соответствующему выражению для температуры Кюри ферромагнетиков).*

На мартовской сессии 1936 г. Академии наук Я. И., выступая в дискуссии по моему докладу о теории атомных ядер, предложил свою статистическую модель ядра [22] (не совсем удачно названную им в статье [23] «твердой»). Говоря о теории компаунд-ядра Бора (опубликованной в «Nature» за две надели до этого**), Я. И. указывает, что как раз сама сложность структуры ядер, к которым применима эта теория, позволяет (как всегда бывает) внести в теорию упрощение. Я. И. уподобляет атомное ядро твердому или жидкому телу, состоящему из большого числа частиц, связанных друг с другом. Энергия, привносимая в такую систему захваченным ею нейтроном, должна рассматриваться как тепловая энергия этого ядра, а процесс захвата нейтрона — как своеобразная его адсорбция, сопровождающаяся нагревом (компаунд-) ядра с последующим «испарением» из него нейтрона, протона или α-частицы. Основываясь на этой аналогии, Я. И. вводит понятие температуры ядра и в последующих статьях облекает свои идеи в математическую форму. Эти идеи получили признание и развитие, в частности, в работах самого Бора (совместно с Калькаром), где изложению результатов Я. И. посвящен специальный параграф, а также в работах Л. Д. Ландау и Вайскопфа и Бете.*** Сам Я. И. спустя два года после опубликования упомянутой статьи [23] посвящает развитию своей теории работу «К статистической теории распада атомных ядер» [24].

Особенно плодотворными были 1938 и 1939 гг.; в течение этих двух лет Я. И. опубликовал 30 печатных работ, восемь из которых вошли в число статей, включенных во второй том собрания его избранных трудов.

Изложение этих работ заняло бы слишком много места, и мы ограничимся поэтому лишь самым кратким описанием важнейших из них. Прежде всего — это классическая работа Якова Ильича по электрокапиллярному делению тяжелых ядер медленными нейтронами [25]. В ней развивается

---

* См. также работу Б. Зимма и др.: B. Zimm a. o. Ann. Rev. of Phys. Chem., **4**, 220, 1953.

** N. Bohr, Nature, **137**, 344, 1936.

*** N. Bohr and F. Calcar, перевод см.: УФН, **20**, 1, 1938; Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, **7**, 819, 1937; V. Weisskopf, Phys. Rev., **52**, 295, 1937; H. Bethe, Phys. Rev., 57, 1125, 1940.

аналогия между атомным ядром и каплей заряженной жидкости («капельная модель ядра»); электрический заряд стремится растянуть и разорвать ее, а ядерные силы связи между частицами этому препятствуют и создают поверхностное натяжение капли «ядерной» жидкости. Равновесие этих двух сил определяет предельный электрический заряд устойчивых тяжелых ядер, а неустойчивость ядра, получившего энергию (от нейтрона, например), обусловлена возникновением при захвате нейтрона колебательных движений в ядре, в частности капиллярных волн. При достаточной интенсивности волн ядро «разваливается» на две капли меньшего размера. В той же работе Я. И. указывает в качестве возможной устойчивой формы ядра несферическую (эллипсоидальную).*

Более подробно аналогичное представление о механизме деления ядер несколькими месяцами позднее было высказано и количественно развито в работе Бора и Уилера.** В этих двух работах (Я. И. Френкеля и Бора и Уилера) были впервые сформулированы основы современной теории деления тяжелых ядер.

В том же 1939 г. Я. И. выполняет еще две работы по молекулярной физике. Одна из них относится к теории гетерофазных флуктуаций и предпереходных явлений [26]. В ней Я. И. указывает, что во всякой фазе существуют зародыши новой фазы, обусловленные флуктуациями, связанными с тепловым движением частиц. Он трактует зародыши новой фазы, появляющиеся в исходной фазе при температурах как выше, так и ниже температуры макроскопического превращения, как частицы некоторого «растворенного» вещества, концентрация которых определяется на основе общей теории диссоциации в разбавленных растворах. Полученные результаты Я. И. применяет к количественному объяснению явлений «предплавления» (аномальное увеличение теплоемкости и коэффициента теплового расширения кристаллов вблизи температуры плавления), а также к кинетике кристаллизации.

В 1939 г. Яков Ильич совместно с С. Е. Бреслером выполняет фундаментальную работу по тепловому движению длинных молекулярных цепочек [27]. В этой работе было показано, что тепловое движение макромолекулы полимера складывается из отдельных крутильных колебаний звеньев цепи. В результате макромолекула движется и изгибается как упругий стальной пруток (лента); раньше ее считали совершенно свободной и «мягкой», подобно нити. Работа оказалась в хорошем соответствии с экспериментами Дебая и Зимма и послужила отправным пунктом для большого числа теоретических и экспериментальных работ.

Другая важная работа, написанная Я. И. (совместно с Т. А. Конторовой) в те же 1938—1939 гг. [28], относится к изучению природы пластической деформации. В этой работе впервые предложена микроскопическая теория пластической деформации, в которой пластичность рассмат-

* В настоящее время существование целого класса несферических атомных ядер установлено с несомненностью.

** См.: N. Bohr and J. A. Wheeler, Phys. Rev., 56, 426, 1939.

ривается как особый тип движения в твердом теле — согласованное коллективное перемещение целых групп атомов, и предсказаны некоторые закономерности, относящиеся к этому типу движения (в частности, выведена формула, определяющая скорость перемещения такой деформации).

Франк и Эшелби* в ряде работ, опубликованных спустя 10 лет, подошли к тому же вопросу с позиций «макроскопических» и получили, исходя из основных уравнений теории упругости, в точности те же результаты, что и Я. И. Френкель.

Наряду с напряженной научной работой Я. И. ежегодно читает курс теоретической физики на физико-механическом факультете Ленинградского политехнического института, где, продолжая заведовать кафедрой теоретической физики, он стал руководить и кафедрой технической электроники (после кончины проф. П. С. Тартаковского).

В 1933 г. на основе одного из прочитанных курсов Я. И. издает «Статистическую физику», а в 1940 г. — «Курс теоретической механики на основе векторного и тензорного анализа».** Таким образом, к 1940 г. Яковом Ильичом было завершено создание курса теоретической физики, включавшего, помимо названных книг, двухтомные «Электродинамику» и «Волновую механику».

В первые месяцы Великой Отечественной войны Я. И. Френкель проводит исследование [29], в котором предлагает меры по предотвращению искрения трамвайных вагонов, связанного с отрывом бугеля от провода. Такая задача была поставлена в связи с тем, что трамвайные вспышки сводили на нет усилия по маскировке Ленинграда в летние ночи 1941 г. В конце августа 1941 г. Я. И. со своей семьей эвакуируется в Казань, где в то время сосредоточились основные физические институты Академии наук. Наряду с работой в ЛФТИ Я. И. берет на себя заведование кафедрой теоретической физики Казанского университета, где входит в контакт с казанскими физиками, в том числе с Е. К. Завойским. Обсуждая работы последнего, Я. И., в частности, заметил, что экспериментальная кривая, полученная им при исследовании парамагнитной абсорбции в растворах, является ветвью резонансной кривой, и дал теорию релаксационных потерь, связанных с явлениями парамагнитного резонанса как в растворах, так и твердых телах [30]. Известно, как широко используются в настоящее время эти явления и в физике, и в химии.

В 1942 г. Я. И. часто бывает в Свердловске, где еще теснее, чем в довоенные годы, сотрудничает с работниками Свердловского института физики металлов. В Казани в конце 1943 г. он вновь обращается к вопросам геофизики (теория атмосферного электричества и земного магнетизма); эта деятельность стимулировалась тем интересом, который его работы

---

* F. C. Frank, Proc. Phys. Soc., 62, 131, 1949; J. D. Eshelby, Proc. Phys. Soc., 62, 307, 1949.

** Последняя книга явилась третьим, существенно измененным изданием двух других — «Курс векторного исчисления с приложениями к механике» (Л., 1925) и «Аналитическая механика» (Л., 1935).

вызывали у сотрудников Института теоретической геофизики, и в частности у директора этого института О. Ю. Шмидта. С 1944 г. Я. И. становится сотрудником этого института и работает в нем в течение ряда лет.

В Ленинграде, куда Я. И. начиная с 1943 г. периодически приезжает из Казани (окончательно Я. И. возвращается туда в 1944 г.), он консультирует ряд работ в Главной геофизической обсерватории и весьма интенсивно в ней работает.

С конца 1942 г. Я. И. начинает писать «Кинетическую теорию жидкостей» (удостоенную Государственной премии I степени в 1947 г.). Пишет он ее в тяжелых условиях военного времени и эвакуации, когда его «кабинет» в ФТИ представляет собой отгороженный несколькими шкафами угол зала Этнографического музея Казанского университета (в этом зале находилось несколько лабораторий ФТИ, отделенных друг от друга не доходившими до потолка фанерными перегородками). Кстати говоря, некоторые из экспонатов этого музея были в то время использованы по прямому назначению; в частности, в примитивных жерновах для помола зерна, принадлежавших некоему индейскому племени, один из сотрудников ФТИ молол добытую где-то рожь. Естественно, не было кабинета у Я. И. и дома. Такой кабинет он организовал в прачечной своей квартирохозяйки. В этой прачечной, конечно, не было стола, его заменял лист фанеры, положенный на колени. В таких условиях летом и осенью 1943 г. Я. И. писал «Кинетическую теорию жидкостей», одну из своих лучших монографий (как считал и он сам). В этой книге подытоживалась двадцатилетняя работа Я. И. по теории жидкостей и реальных кристаллов. В истории науки редко встречаются примеры, когда физик излагал бы столь обширную область науки, основываясь в такой степени на собственных идеях и работах. Характерно для Я. И., что в этой монографии, как, впрочем, и всегда, он даже в изложении чужих работ проявляет оригинальность и далеко выходит за пределы обычного обзора.

Спустя год после русского издания книга выпускается Издательством Оксфордского университета (1946 г.); работая над ее переводом на английский язык, Я. И. во многих местах улучшал и расширял изложение.

За годы войны Я. И. опубликовал ряд статей, относящихся к теории вязкости жидкостей [31], и важную работу по статистической теории хрупкой прочности (совместно с Т. А. Конторовой) [32], в которой разрабатывается теория, объясняющая так называемый «масштабный фактор» — зависимость прочности тела от его размеров, — установленный и исследованный главным образом в работах А. П. Александрова и С. Н. Журкова.*

В 1940 г. он развивает теорию электрических явлений, связанных с кавитацией, обусловленной ультразвуковыми колебаниями в жидкости [33], и выражающихся, например в случае воды, в появлении наблю-

* См., например: А. П. Александров и С. Н. Журков, Явление хрупкого разрыва. Л., 1933.

даемых на опыте электрических разрядов (искр) при распространении ультразвуковых волн. Подобные разряды возникают, по теории Я. И., в кавитационной полости за счет флуктуаций распределения растворенных в воде ионов посторонних веществ на ее стенках. Эти свои идеи Я. И. в мае 1939 г. развил в докладе о влиянии УЗК на живые организмы, который прочел на проходившей в Ленинграде конференции, посвященной биологическому действию лучистой энергии (см. реферат его доклада в Архиве биологических наук*). В частности, в этом докладе Я. И. указывает на возможность использования УЗК для разрушения опухолей благодаря возможности сфокусировать их в желаемой области (на глубине).

Отметим, наконец, что в течение ряда лет Я. И. интересуется вопросами, связанными с механикой живых организмов (т. е. передвижения человека, животных и насекомых). Уже после войны, консультируя одного из сотрудников Института протезирования, Я. И. предлагает оригинальную конструкцию протеза ноги, обеспечивающую свободное изгибание его в месте, соответствующем коленному суставу.

В 1944 г. Якову Ильичу исполнилось 50 лет. По весьма характерной случайности день своего юбилея он встречает в поезде Горький—Москва: он был приглашен в Горьковский университет для консультации одной из проводившихся там работ. Это обстоятельство прекрасно свидетельствует о том, в какой мере Я. И. был чужд всяческой мишуре и парадности.

После окончания войны работы Я. И. развиваются по трем основным направлениям: геофизика, молекулярная (и, в частности, экспериментальная) физика и теория поля.

Не останавливаясь на изложении основных результатов, полученных Я. И. в области физики Земли и атмосферы,** напомним здесь о том признании, которое в последнее время получила его теория происхождения магнитного поля Земли (развитая Я. И. в работах [34, 35], о чем уже упоминалось в начале этой статьи).

Одной из характерных особенностей Я. И. было то, что с увлечением фундаментальными проблемами физики у него сочетался острый и живой интерес к конкретному физическому эксперименту. Он всегда находился в тесном общении с экспериментаторами, работавшими в самых различных областях физики.

Дверь в кабинет Якова Ильича в Физико-техническом институте выходила в актовый зал, и в те дни, когда там не было заседаний, у входа в кабинет выстраивалась своеобразная очередь (словно в приемной врача) из теоретиков и экспериментаторов, сотрудников ЛФТИ и других ленинградских и иногородних институтов, желавших рассказать ему о своих работах и проконсультироваться.

---

* Архив биологических наук, 55, вып. 3, 124, 1939.

** Подробный анализ этих работ Я. И. (общее число которых достигает 20) дан во вступительной статье к избранным геофизическим работам, помещенным в третьем томе собрания его трудов.

Яков Ильич часто думал о том, чтобы организовать свою собственную экспериментальную лабораторию. Это желание не удалось осуществить в стенах ЛФТИ, где, видимо, к этой идее отнеслись как к своего рода чудачеству. Однако в Москве, во Всесоюзном институте авиационных материалов (ВИАМ), где Я. И. консультировал ряд работ, ему с готовностью пошли в этом плане навстречу, и такая лаборатория была организована в начале 1948 г. В ее стенах Я. И. начал быстро разворачивать работы, и уже в 1948 г. наряду со специальными задачами она стала выполнять исследования, результаты которых были опубликованы в различных журналах [36—39], связанные с проблемами трения, взаимодействия жидких пленок и капель с поверхностью твердых тел и другими родственными вопросами, имеющими как самостоятельный, так и чисто прикладной технический интерес.

Не останавливаясь на изложении всех работ, выполненных в этой лаборатории Я. И. и его сотрудниками, отметим те из них, которые касаются поведения жидких капель (и пузырьков) на твердой поверхности. В теоретической работе, посвященной этому вопросу [36], Я. И. выводит формулу для предельного угла наклона поверхности, превышение которого сопровождается скатыванием капли. В следующей работе [37] (совместно с Я. Б. Ароном) зависимость от массы капли критического угла скатывания ртути и воды, а также пузырьков воздуха с различных поверхностей исследовалась экспериментально, причем результаты опытов оказались в хорошем согласии с формулами, предложенными Я. И. На основе этих работ, и в частности работы по исследованию движения сплющенных капель между двумя поверхностями [38], Я. И. в письме в редакцию ЖТФ [39] в 1950 г. выдвигает идею о замене шариков в подшипниках каплями жидкости, плохо смачивающей соответствующие трущиеся поверхности и обладающей малой вязкостью (ртуть или сплав Вуда в жидком состоянии), в особенности в тех случаях, когда силы, прижимающие друг к другу поверхности, сравнительно невелики.

К указанной группе исследований примыкают две теоретические работы Я. И., выполненные сразу же после войны [40, 41]. Развитые им в работе [41] представления о вязком течении в кристаллических телах являются признанным теоретическим обоснованием процесса спекания металлических порошков (порошковая металлургия).

Спекание спрессованного порошка, по Я. И. Френкелю, происходит в две фазы. Первая из них — «слияние капель» — состоит в сближении зерен металлического порошка и увеличении площади их контакта; в результате в спрессованной массе возникают дополнительные пустоты (поры). «Заплывание» этих пор составляет вторую фазу процесса спекания; обе фазы осуществляются под действием сил поверхностного натяжения, на основе вязкого течения. Указанные работы в сочетании с предыдущими — о диффузии и самодиффузии в твердых телах — послужили исходным пунктом для целого ряда работ, выполненных украинскими физиками (в первую очередь Б. Я. Пинесом и его сотрудниками) в течение

последних лет.* В процессе проведения этих исследований были подробно изучены явления возникновения дополнительной пористости при неравномерной парциальной гетеродиффузии атомов в твердых телах. Вакансии, которые остаются при этом в кристаллической решетке на местах атомов более быстро диффундирующего компонента, образуют пересыщенный раствор, а распад этого раствора, т. е. выделение избыточных вакансий, и ведет к образованию пор. Это явление получило название эффекта Френкеля, как совместимое только с вакансионным механизмом диффузии, указанным Я. И., и подтверждающее данный механизм.

Последняя группа работ Якова Ильича относится к общим вопросам квантовой механики — к полевой теории материи. Этим вопросам посвящены четыре печатных [42—45] и несколько неопубликованных статей, над которыми Я. И. работал в течение последних 2—3 лет жизни. В этих статьях рассматриваемые Я. И. общие физические вопросы перекликаются с философскими. Представляют интерес обнаруженные в его архиве материалы, относящиеся к книге, озаглавленной им «Теория познания физических наук»: план книги, предисловие к ней и начало первой главы.** Этот план я полагаю уместным здесь воспроизвести.

План книги

I. Сходство и различие.

1. Познавание и узнавание. 2. Физические аналогии. 3. Формальные (математические) аналогии. 4. Строение физической теории и отношение ее к опыту (прямые и непрямые опыты). 5. Отношение математической теории к физической реальности.

II. Причина и следствие.

1. Сосуществование и последовательность причин и следствий в механике и электродинамике. 2. Взаимность причин и следствий и устойчивость в физических явлениях. 3. Неустойчивость в жизненных явлениях. 4. Антропоморфность причинности и замена ее закономерностью. 5. Закономерность и случайность в статистике и механике (статистическая закономерность; случайность).

III. Изменение и постоянство.

1. Константы изменения и законы сохранения. 2. Инвариантные вещи и отношения.*** 3. Ковариантность и относительность. 4. Многообразие и однообразие. 5. Понимание как сведение к постоянству и однообразию.

Примечание. Исключение субъективных моментов путем инвариантности или симметрии (обезличка).

---

* Б. Я. Пинес, УФН 52 (4), 601, 1954; Б. Я. Пинес и А. Ф. Сиренко. I. Самоиндукция и гетеродиффузия в неоднородных телах. II. Прямой и обратный эффект Френкеля. ЖТФ, 28 (8), 1748, 1958; III. Проявление эффектов Френкеля и Киркендала при спекании образцов из смесей порошков взаимно диффундирующих металлов. ЖТФ, 29 (5), 653, 1959. (См. также книги Я. Е. Гегузина: Физика спекания, М., 1967; Очерки о диффузии, М., 1970. — Прим. ред.).

** Работа над книгой относится к концу 40—началу 50-х годов.

*** См. примечание Я. И. Френкеля к плану III гл. (Ред.).

IV. Макроскопическое и микроскопическое рассмотрения.

1. Микроскопические теории макроскопических явлений. 3. Макроскопические теории микроскопических явлений. 3. Модельные представления и природа материи. 4. Прерывность и непрерывность. 5. Роль наблюдателя и кванты действия.

Наряду с перечисленными многогранными работами Яков Ильич, как и всегда, продолжал интенсивную педагогическую деятельность. Результатом ее было, в частности, опубликование второго, расширенного издания «Статистической физики» (1948 г.) и «Введения в теорию металлов» (издания 1948 и 1950 гг.; посмертное издание 1958 г.). Последняя книга выдержала, кстати, четыре издания за рубежом.*

В 1946 г. Я. И. опубликовал небольшую книжку «Освобождение внутриатомной энергии», переизданную им вскоре в существенно расширенном виде под названием «Принципы теории атомных ядер» (1950 г.; посмертное издание 1955 г.).

В последний год жизни Я. И. приступил к подготовке нового издания «Волновой механики», написав заново целый ряд ее параграфов, и имел в виду переиздать свою «Электродинамику» (план нового издания также сохранился в его бумагах). За неделю до смерти Я. И. получил сообщение о включении в план Издательства Академии наук его «Кинетической теории жидкостей» (которую он намеревался существенно переработать и издать под названием «Кинетическая теория твердых и жидких тел»).

Яков Ильич был исключительно здоровым человеком и никогда не болел: только человеку крепкого здоровья могла оказаться под силу та огромная и напряженная работа, которую он вел всю свою жизнь. Однако последние 2—3 года жизни он стал себя чувствовать хуже; летний отдых, по его словам, не снимал, как раньше, накопленную за год усталость.

В октябре 1951 г. состояние здоровья принудило Я. И. прервать работу и провести два месяца в доме отдыха. Вернувшись в Ленинград, он продолжал работать до последнего дня своей жизни.

Скончался Яков Ильич в ночь на 23 января 1952 г.

Я надеюсь, что в этой статье достаточно выпукло, хотя и в самых общих чертах, охарактеризована степень важности вклада Я. И. в развитие современной теоретической физики. Мне хотелось бы в заключение особо подчеркнуть громадную роль Я. И. в развитии теоретической физики в нашей стране. Не случайно ему пришлось в молодости быть самоучкой в теории: для нашей отечественной теоретической физики он сыграл роль пионера в очень многих важных ее разделах, возникших в нашем веке; он не только творчески развивал эти разделы физики, но и впервые знакомил с ними нашу студенческую молодежь и наши основные научные кадры физиков.

---

* После 1962 г. (год написания И. Е. Таммом его статьи) книга Я. И. Френкеля еще два раза издавалась за границей; в 1972 г. вышло ее 4-е издание в нашей стране. (Прим. ред.).

ЦИТИРОВАННЫЕ РАБОТЫ Я. И. ФРЕНКЕЛЯ

1. ЖРФХО, ч. физ., **49**, вып. 1, 19, 1917; вып. 2, 33, 1917; вып. 3—10, 73, 1917; **50**, вып. 4—6, 238, 1919.
2. Phil. Mag., **33**, 297, 1917; ЖРФХО, ч. физ., **49**, вып. 2, 100, 1917; **50**, вып. 1—3, 5, 1919.
3. Автомобиль, № 19, 6751, 1916.
4. Trans. Farad. Soc., **39**, 201, 1943 (совместно с А. Г. Гурвичем).
5. Atti del Congresso Internationale dei Fisici, Como. Bologna, 1927, Capitalo IV, Electrologia, 66—103.
6. ЖРФХО, ч. физ., **56**, вып. 5—6, 505, 1924.
7. Z. Phys., **49**, 31, 1928.
8. Nature, **126**, 274, 1930 (совместно с Я. Г. Дорфманом).
9. Z. Phys., **50**, 234, 1928.
10. ЖРФХО, ч. физ., **56**, вып. 2—3, 1924.
11. Report of Phys. Techn. Röntgen Inst., 41, 1926 (совместно с Н. Н. Семеновым и Ю. Б. Харитоном).
12. Z. Phys., **35**, 652, 1926.
13. Z. Phys., **37**, 243, 1926.
14. Z. Phys., **47**, 786, 1928.
15. Phys. Rev., **37**, 17, 459, 1931.
16. ЖЭТФ, 6, 647, 1936.
17. Phys. Z. Sowjetunion, **1**, 60, 1932 (совместно с А. Ф. Иоффе).
18. Изв. АН СССР, сер. физ., № 1—2, 371, 1936.
19. Trans. Farad. Soc., **33**, 1, 1937.
20. Acta Physicochimica URSS, 3, 167, 633, 913, 1935.
21. ЖЭТФ, 6, 902, 1936.
22. Изв. АН СССР, сер. физ., № 1—2, 343, 1936.
23. Phys. Z. Sowjetunion, 9, 533, 1936.
24. Изв. АН СССР, сер. физ., № 1—2, 233, 1938.
25. ЖЭТФ, **9**, 641, 1939.
26. ЖЭТФ, **9**, 952, 1939.
27. ЖЭТФ, **9**, 1094, 1939 (совместно с С. Е. Бреслером).
28. ЖЭТФ, 8, 89, 1340, 1943; Phys. Z. Sowjetunion, **13**, 1, 1938 (совместно с Т. А. Конторовой).
29. ЖЭТФ, **12**, 171, 1942.
30. ЖЭТФ, **15**, 409, 1945.
31. Труды Совещания по вязкости жидкостей и коллоидных растворов. М.—Л., Изд-во АН СССР, т. I, 1941, стр. 11, т. II, 1944, стр. 24.
32. J. Phys. USSR, 7, 109, 1943 (совместно с Т. А. Конторовой).
33. ЖФХ, **14**, 305, 1940.
34. ДАН СССР, **49**, 98, 1945.
35. Изв. АН СССР, сер. физ., № 11, 607, 1947.
36. ЖЭТФ, **18**, 799, 1948.
37. ЖЭТФ, **19**, 807, 1949 (совместно с Я. Б. Ароном).
38. ДАН СССР, **71**, 37, 1950 (совместно с О. А. Шпанской).
39. ЖТФ, **20**, 1927, 1950.
40. ЖЭТФ, **16**, 39, 1946.
41. ЖЭТФ, **16**, 435, 1946.
42. ЖЭТФ, **16**, 326, 1946.
43. ДАН СССР, **64**, 507, 1949.
44. УФН, **42**, 69, 1950.
45. УФН, **44**, 110, 1951.

А. Ф. Иоффе

О НАУЧНОМ НАСЛЕДИИ Я. И. ФРЕНКЕЛЯ

Научное наследие Якова Ильича Френкеля чрезвычайно богато. Трудно назвать другого физика, духовная жизнь которого была бы заполнена таким разнообразием и в то же время таким единством идей. Его интересы охватывали математику, все области физики и все их выходы в химию, биологию и геофизику, в радиотехнику, в учение о прочности материалов.

Якову Ильичу физика представлялась обширным полем, отдельные участки которого изучены или изучались. Но не было еще единой теории всех физических явлений как целого. К созданию такой теории он стремился всю жизнь. Ему удавалось подмечать общие черты в разных, казалось бы, явлениях. Часто он видел непрерывные переходы там, где существующая теория ставила непроходимые границы. Когда математические приемы, разработанные для одной области, оказывались применимыми к другой, Яков Ильич искал те глубокие физические закономерности, которые могли бы объяснить одинаковое течение процессов. В жидкостях он искал черты твердого тела, в кристаллах — диффузию вакантных мест и подготовку плавления. Идею о возбужденных состояниях Яков Ильич переносил с газовых молекул на твердое тело; здесь они проявляются как экситоны, как состояние кристалла, не связанное с отдельным атомом и способное перемещаться по всему объему тела.

Облекая свою интуицию в математическую форму, Яков Ильич сопоставлял выводы теории с фактами. Но не всякое расхождение с результатами опубликованного опыта он воспринимал как противоречие. Ведь расхождение может быть вызвано различием между условиями опыта и предпосылками теории. Большее значение он придавал общему соответствию между теоретической картиной и характером наблюдаемых явлений. Если такое общее соответствие существовало, Яков Ильич считал основы своей теории правильными и направлял работу в печать.

Яков Ильич понимал в этих случаях, что вопрос потребует еще детального математического и экспериментального развития, что на основе его идей другой физик создаст законченную теорию. Но, в отличие от

многих ученых, он этой перспективе скорее радовался. В таких недоработанных произведениях содержались иногда идеи, оказавшие решающее влияние на развитие физической мысли. Наименее классические по законченности, они оказывались перед судом истории незабываемыми «классическими» исследованиями. Вспомним, например, принадлежащие Якову Ильичу капельную модель ядра, первую квантовую теорию металлов, теорию двойного слоя электронов на поверхности металла.

Каждая из работ Якова Ильича — это уголок той картины, которую он видел перед собой как физик и художник. Представление о диффузии дефектов и дырок в твердом и жидком телах связывалось у него и с электролизом, и с тепловым расширением, и с подготовкой плавления, и с вязкостью. Экситон и фонон были для Якова Ильича неотъемлемой частью логически стройной картины процессов, протекающих в твердом теле.

К загадке сверхпроводимости Яков Ильич пытался подходить с самых разнообразных сторон, в том числе, например, рассматривая сверхпроводники как своеобразные диэлектрики. Когда одна из таких концепций оказывалась недостаточной, Яков Ильич принимался искать другие пути.

Успокоиться на отдельной неудаче он не мог, пока оставалась неразрешенной загадка, пока в физической картине мира оставался пробел.

Можно поставить вопрос: зачем Я. И. Френкель иногда публиковал свои исследования также и в тех случаях, когда ему не удавалось найти полного и строгого решения задачи? Думается, что здесь сказывался в Якове Ильиче учитель, руководитель школы. Он передавал подмеченные им связи, раскрывал новый уголок физической картины. Яков Ильич как бы говорил: «Вот мысль, в которой есть здоровое ядро. Постарайтесь его развить — это благодарная тема для теоретика». Такие работы Якова Ильича будили мысль прямых и косвенных его учеников и направляли ее на проникновение в механизм физических процессов.

Таково же происхождение многочисленных монографий и курсов лекций: они вытекали из потребности сделать свои мысли, свои обобщения достоянием всех физиков, орудием дальнейшего роста науки. С той же целью Яков Ильич стремился вводить в свое изложение аналогии, взятые из повседневной жизни, которые, как ему казалось, делали более доступными непривычные закономерности физических явлений. По книгам Я. И. Френкеля учились физике и в СССР, и в Англии, и в США, и во многих других странах.

Восстанавливая в памяти все, что сделал Яков Ильич, невольно поражаешься широте охвата и оригинальности мысли автора.

Отбор наиболее ценного из богатого научного наследства Я. И. Френкеля — дело нелегкое. Некоторые результаты перешли в «золотой фонд» науки; о многих работах не сказано еще последнего слова, хотя они, несомненно, сыграли заметную роль в истории физики. Немало работ, значение которых определилось уже после его смерти и которые, как оказалось, предугадали развитие изучаемого вопроса, но не были оценены, когда появились в печати.

Невилл Мотт

ПРОФЕССОР Я. И. ФРЕНКЕЛЬ

(перевод с английского)

Я. Френкель был одним из основоположников физики твердого тела. В странах английского языка мы, я думаю, не пользовались этим выражением «Solid State Physics» вплоть до окончания войны 1939—1945 гг., но к этому времени два основных направления этого предмета слились воедино и образовали одну из наиболее важных и плодотворных областей науки. Первое из двух указанных направлений покоилось на представлении о дефектах в кристаллических твердых телах, а второе — на теории, описывающей поведение в них электронов, в частности на представлении о том, каким путем осуществляется взаимодействие электронов с дефектами решетки. Профессору Френкелю мы обязаны одной из наиболее плодотворных и важных идей, относящихся к первому из обсуждаемых направлений. В Англии каждый студент-физик знает о «дефектах по Френкелю»; такое положение, вероятно, сохранится и всегда, пока будет преподаваться физика! Дефект по Френкелю — это узел в кристаллической решетке, который оставлен атомом или ионом в процессе его теплового движения и который блуждает по отдаленным «узлам» пространства междоузлий. Дефекты по Френкелю входят в структуру кристалла, находящегося в состоянии теплового равновесия, в качестве его неотъемлемой части. Их концентрация пропорциональна $\exp(-{}^{1}/_{2}E/kT)$, где E — энергия, требуемая для образования такого дефекта.* Эта концепция исключительно важна для объяснения процессов электропроводности и электролиза в ионных кристаллах, самодиффузии и химических реакций в них. Автор этих заметок совместно с Р. Герни в 1938 г. положил ее в основу теории скрытого фотографического изображения. Современные исследования по эффектам, вызываемым бомбардировкой кристаллов нейтронами, быстрыми электронами и тяжелыми ионами, также нераз-

* T — температура кристалла, k — постоянная Больцмана (прим. к статье составлены переводчиком).

рывно связаны с обсуждаемой концепцией. Можно определенно утверждать, что она вообще является одной из основополагающих в физике.

Профессор Френкель выдвинул ее в 1926 г.* В своей книге «Кинетическая теория жидкостей» он с характерной скромностью воздает должное вкладу, внесенному в этот вопрос профессором Иоффе. Я имел приятную возможность посетить Институт профессора Иоффе в 1930 г., и я могу хорошо себе представить, что сотрудничество такого выдающегося руководителя экспериментальными исследованиями в науке, каким был Иоффе, и ученого, подобного Френкелю, имело чрезвычайное значение для них обоих. Френкель был физиком-теоретиком. Этим самым я хочу подчеркнуть, что он интересовался прежде всего и главным образом тем, что происходит в реальных объектах, и применявшиеся им математические средства обслуживали его физику, а не наоборот, как это иногда случается с представителями современного поколения ученых. Справедливость подобного утверждения, можно сказать, засвидетельствована каждой страницей его книги о жидкостях. Он спрашивает: «Что же происходит в действительности и как это можно объяснить?»—и задается этим вопросом именно так, а отнюдь не в форме: «Вот изящная теория; годится ли она? Эксперименты же, вероятно, ошибочны, если они ей противоречат».

Мне хотелось бы теперь сказать о книге Френкеля. Она, я думаю, является первой большой работой, в которой жидкость трактуется скорее как твердое тело, с «элементами беспорядка», чем как сжатый газ. Интерес профессора Френкеля к этому вопросу возник, по его словам, в 1924 г., т. е. до появления работы Стюарта (1928 г.) по анализу рентгенограмм жидкостей, показавшему, что в них имеются элементы структуры. Френкель очень рано понял, что жидкости должны, подобно твердым телам, обладать высокой степенью ближнего порядка и что движение молекул в жидкостях носит такой же колебательный характер, как и в кристаллах, а потому их и не следует описывать в терминах длины свободного пробега, характерных для газа. Эти идеи, благодаря высоко развитой интуиции Френкеля и его математическому таланту, позволили ему создать убедительное описание многих явлений в жидкостях, включая вязкость; соответствующие работы в Nature ** и в других журналах появились существенно раньше, чем статьи Андраде и Эйринга по тому же вопросу, причем в указанных работах Френкеля уже были сделаны очень сходные выводы.

Книга Френкеля, разумеется, является классической. Английское издание ее было опубликовано Оксфордским университетом в 1946 г.; о том, что она сохранила актуальность, свидетельствует ее публикация в Америке в издании Довера (1955 г.).*** Имеются и два русских ее издания. Она была написана в Казани, когда война приближалась к концу,

* J. Frenkel, Z. Phys., 35, 652, 1926.

** J. Frenkel, Nature, 136, 167, 1935; Trans. Farad. Soc., 33, 1, 1937.

*** В 1968 г. вышло еще одно издание книги Френкеля в США.

«в довольно трудных условиях», как писал Френкель в предисловии к английскому изданию. Эти трудности легко могут представить себе и те, которым не привелось их испытать; тем большей чести заслуживает Френкель, подготовивший такую великолепную книгу как символ его веры в то, что наступят более счастливые времена, когда в интересах человечества можно будет вновь вернуться к поискам научной истины. В своем предисловии он высказывает также теплые слова признательности мне и д-ру Заку за наш труд по просмотру корректур, который мы взяли на себя, поскольку в то время * почта между нашими странами работала медленно и нерегулярно. Я хорошо помню то увлечение и внимание, с которыми д-р Зак относился к этому делу.

Я хотел бы в заключение поделиться несколькими личными воспоминаниями. В 1934 г. я получил приглашение принять участие в праздновании 100-летнего юбилея со дня рождения Менделеева, и в октябре этого года моя жена и я совершили замечательно интересное путешествие на советском пароходе из Лондона, через Кильский канал, в Ленинград. Мы ехали вместе с Сиднеем Веббом, английским писателем-социалистом, в то время поглощенным своей большой работой «Советский Союз: новая цивилизация». Я думаю, мы беседовали, спорили и размышляли во время этого путешествия больше, чем в любые другие пять дней моей жизни. . . Но вот в Ленинграде мы увидели, что физика остается физикой в равной мере в новой и старой цивилизациях. Я отправился в Институт профессора Иоффе и, как мне помнится, выступил там с докладом. Профессор Френкель пригласил меня к себе домой к ленчу, который, по его словам, должен был быть очень скоро, в 4 часа. У нас в Англии время ленча — час дня, так что я был довольно голоден и с готовностью принял приглашение. Но когда мы пришли на квартиру профессора Френкеля, он поговорил со своими домашними, а затем повернулся ко мне с лучезарной улыбкой и сказал (он говорил на превосходном английском языке): «Я ошибся, ленч будет в 6.30, но это замечательно, потому что у нас теперь есть целых два часа, которые можно посвятить обсуждению моих последних работ по теории жидкостей». И в самом деле, это было великолепно, и, надеюсь, я научился у профессора Френкеля тому, что физика, а не еда заслуживает предпочтения. Я думал об этом в 1943 г., когда Френкель писал в Казани свою книгу.

* Имеется в виду военный 1945 г.

М. И. Каганов, И. М. Лифшиц

ЭКСИТОН ФРЕНКЕЛЯ — КВАЗИЧАСТИЦА

Бурное развитие физики в XX веке привело к ее дифференциации. Теоретическая физика разбилась на отдельные дисциплины, среди которых выделилась и оформилась теория твердого тела, или, шире, теория конденсированного состояния вещества. Выделение совокупности научных работ в более или менее определенно очерченную научную дисциплину связано не столько с накоплением новых фактов, с механическим увеличением числа результатов, сколько с формулировкой специфического для данной области мировоззрения, с выделением определенной части представлений об окружающем мире из всей совокупности наших представлений и с констатацией того факта, что этих выделенных представлений достаточно для того, чтобы служить базисом новой науки.

В создании базиса теории твердого тела фундаментальную роль сыграли работы Якова Ильича Френкеля [1—4], которому принадлежит, в частности, открытие экситона (квазичастицы, говоря современным языком) — понятия, без которого нельзя себе представить квантовую теорию твердых тел.

После создания квантовой механики и апробации ее на простейших микроструктурах (атомах и молекулах) стало ясно, что понять свойства твердых тел — значит построить квантовую теорию движения атомных и субатомных частиц, из которых состоят твердые тела, в различных условиях. Сложность, полностью не преодоленная до сих пор, заключалась в неумении исследовать свойства макроскопических ансамблей сильно взаимодействующих частиц. По существу квантовая статистика (как, впрочем, и классическая) хорошо приспособлена к исследованию свойств газов. А ведь твердое тело так далеко по своим свойствам от газа!

Вспоминая историю квантовой теории твердого тела, видишь, что успехи в понимании свойств твердых тел возникали главным образом тогда, когда удавалось произвести своеобразную подмену: обнаружить у твердого тела «газовые» свойства. Два поясняющих примера.

Зонная теория электронного энергетического спектра строится на базе теории Блоха, проанализировавшей движение одного (изолированного) электрона в периодическом поле ионов кристаллической решетки и остальных электронов [5]. Если абстрагироваться от словесного сопровождения (более или менее обоснованного в самые последние годы), то вся эта теория, позволившая понять природу различия изоляторов и проводников, конечно, «газовая» теория, согласно которой невзаимодействующие электроны заполняют квазинепрерывные уровни в энергетических зонах.

* * *

Интересно и до сих пор поучительно проследить, как и почему Я. И. Френкеля не удовлетворяет зонный подход к энергетической структуре диэлектриков.* Основное возражение Я. И. сводилось к неприятию того, что, «согласно теории Вильсона, основанной на методе Блоха, поглощение света диэлектрическим кристаллом неизбежно должно превращать его в проводник, причем результатом каждого элементарного акта является переход электрона из нижней заполненной энергетической зоны (соответствующей нормальному состоянию отдельного атома) в некоторое состояние верхней зоны, которое до тех пор оставалось совершенно пустым. . .» [4]. Теперь, апостериори, ясно, что существование незаряженных возбуждений могло бы быть предсказано в рамках зонной теории и отнюдь ей не противоречит. Более того, удается сформулировать условия возникновения заряженных возбуждений (электрона+«дырки»), создания из них простейшей незаряженной конструкции — экситона Мотта (экситона большого радиуса, напоминающего позитроний**). Удается также сформулировать (оставаясь в рамках зонной теории) условие возникновения экситона Френкеля — экситона малого радиуса, который естественно себе представлять, по Я. И. Френкелю, как делокализованную возбужденную молекулу. . .

Вернемся к поясняющим примерам. Объяснение загадочного (если оставаться на позициях классической физики) падения теплоемкости твердых тел с понижением температуры связано с представлением о твердом теле как о газе квантовых осцилляторов (Эйнштейн, Дебай), развившимся в концепцию фононов — квантов волн колебаний атомов кристаллической решетки (И. Е. Тамм [6]).

Фононы — обязательный пример газа квазичастиц. Твердое тело кристалла воспринимается как вместилище газа фононов — квантов волн смещений. Число фононов растет с ростом температуры. Фононы

---

* См., например, статью [4].

** Интересно отметить, что Я. И. в работах 30-х годов часто называет «дырку» позитроном. Хотя это название не привилось, оно помогло перенести представления релятивистской квантовой механики в физику твердого тела. Следует учесть, что в те годы физики, несомненно, лучше и больше знали о позитроне (открытие которого было шумной сенсацией), чем о малопонятной зонной теории.

сталкиваются друг с другом, обмениваясь импульсами и энергией, они переносят тепло и являются причиной диссипативных процессов в кристалле.

Выстроенные в правильную решетку атомы служат в динамической теории твердого тела фоном, на котором «существуют» фононы. Кристалл при абсолютном нуле температуры представляет собой идеальный фононный вакуум: в нем нет фононов.

Квантованность, необходимая для введения понятия квазичастицы, — следствие соотношений де Бройля, прочитанных справа налево: каждому волновому процессу следует поставить в соответствие квантовую частицу с энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar\mathbf{k}$ ($\omega,\mathbf{k}$ — частота и волновой вектор волны). Итак, схема введения фонона: волна смещений $\rightarrow$ фонон.

Волна смещений — понятие чисто классическое. В гармоническом приближении нормальные колебания (фононы) не взаимодействуют друг с другом; их взаимодействие — следствие ангармоничности колебаний.

Для всей концепциии квазичастиц существенна э л е м е н т а р н о с т ь движения, которое с их помощью описывают. Квазичастицы э л е м е н т а р н ы в том смысле, что энергия тела в хорошем приближении есть сумма энергий квазичастиц («газовое» свойство, см. выше). Фононы элементарны из-за гармоничности колебаний. Это их свойство представлялось естественным уже в момент введения самого понятия о фононах, поскольку четко ощущалась (и ощущается сейчас) аналогия с фононами — квантами электромагнитных волн. Даже название «фонон» (впервые введенное Я. И. Френкелем [7]) есть слепок со слова «фотон».

И все же родоначальником квазичастиц следует, нам кажется, считать не фонон, а экситон Френкеля. Попробуем оправдать эту несколько еретическую мысль.*

Экситон Френкеля — волна возбуждения молекул кристалла — интимно связан с энергетической структурой отдельной молекулы — основного строительного материала кристалла. Поглощение света, казалось бы, происходит «внутри» одной молекулы, но анализ показывает, что такое представление противоречит основным принципам квантовой механики. Согласующееся с трансляционной симметрией кристалла элементарное (простейшее) движение, которое может возбудить поглощенный кристаллом фотон (экситоны были введены для объяснения законо-

* Мы ни в коей мере не хотим умалить заслуг Дебая и И. Е. Тамма, благодаря работам которых волны смещений атомов «превратились» в квазичастицы. Наша задача состоит в том, чтобы подчеркнуть различие в генезисе разных квазичастиц.

Представляется уместным здесь же отметить, что Я. И. Френкель изобрел и термин «экситон». Общий смысл охватываемого этим термином понятия был воспринят всеми. Это видно по тому, что до сих пор термин «экситон» используют очень широко (магнитный экситон, светоэкситон и т. д.). Укажем, наконец, что В. Я. Френкель [8] связывает введение понятия квазичастицы с работой Я. И. Френкеля [1], в которой были впервые в физике развиты представления о вакансиях (пустых узлах) в кристаллической решетке, их движении и т. д. Такая точка зрения, несомненно, имеет право на существование (см. ниже).

мерностей поглощения света кристаллами), есть не движение электронов внутри одной молекулы, а движение электронов всего кристалла. Возможность проследить генезис такого движения позволяет связать характеристики экситона с характеристиками отдельных молекул кристалла и с параметрами, описывающими их взаимодействие.

Хочется подчеркнуть еще раз несводимость, неупрощаемость экситона. Он представляет собой элементарное возбуждение в самом истинном смысле этого весьма сложного понятия. Зная электронную структуру молекул, составляющих кристалл, характер взаимодействия молекул друг с другом, мы можем довольно подробно описать те движения, из которых «складывается» экситон: движение электронов в возбужденной молекуле, резонансная передача возбуждения от одной молекулы к другой и т. д. Однако ни одно из этих, казалось бы, более элементарных движений не осуществляется в кристалле изолированно. Только именно та комбинация, которая и есть экситон, разрешена и соответствует квазистационарному состоянию кристалла (время жизни такого состояния $\tau \gg \hbar/\varepsilon$, где ε — энергия экситона *).

Элементарность экситона проявляется в том, что его энергия — однозначная функция квазиимпульса (вектора, аналогичного импульсу частицы в пустом пространстве). Такие возбуждения макроскопической системы сейчас принято называть одночастичными. Элементарный (одночастичный) характер движения экситона проявляется в правилах отбора при поглощении фотона, формулируемых как закон сохранения импульса [3].

Таким образом, экситон Френкеля — первый пример элементарного возбуждения (квазичастицы), описывающего принципиально квантовое движение в кристалле. Можно, конечно, пытаться создавать классические аналогии (они, несомненно, имеют важное педагогическое значение), но по существу экситон не есть квантовый аналог классического движения (как фотон или фонон) — он квантов по самой сути.

* * *

Арсенал квазичастиц, используемый квантовой теорией твердого тела, очень велик и многообразен. Описание свойств различных квазичастиц есть не что иное, как изложение динамической теории твердого тела. За последние годы развилась своеобразная спектроскопия, задача которой заключается в расшифровке спектра квазичастиц твердых тел различной природы (изоляторов-диэлектриков, металлов, полупроводников, магнетиков, сверхпроводников и т. п.).

Разнообразнейшие (электрические, магнитные, высокочастотные и др.) свойства тел оказались структурно чувствительными. Их исследо-

---

* Отметим, что Я. И. Френкелю [2—3] принадлежит первый расчет времени жизни экситона. Экситон «высвечивается», рождая фононы, — энергия фотона безвозвратно переходит в тепло. Работы [2—3] так и называются: «Превращение света в тепло в твердых телах».

вание позволяет однозначно расшифровать закон дисперсии (зависимость энергии от квазиимпульса) тех квазичастиц, которые ответственны за то или иное свойство твердого тела. Важную роль в расшифровке спектра играет неупругое рассеяние нейтронов, так как изменение энергии и импульса рассеянного нейтрона, как правило, происходит благодаря «рождению» элементарного возбуждения кристалла — квазичастицы. Спектры многих твердых тел известны сейчас не хуже, чем спектры атомов и молекул, из которых они состоят.

Хотя квазичастиц, как и типов движений в твердых телах, очень много, они допускают сравнительно простую классификацию. Как и обычные частицы, они по своим свойствам могут быть отнесены либо к бозонам, либо к фермионам. Бозонов в природе, по-видимому, значительно «больше», чем фермионов. Квазичастица, соответствующая любому классическому колебательному процессу в твердом теле, есть бозон. Вот несколько примеров:

колебания атомов (молекул) ⟶ фонон;

колебания магнитных моментов ферро-, ферри- и антиферромагнетиков ⟶ магнон;

колебания электронного газа в проводниках ⟶ плазмон и т. д.

Большинство квазичастиц, подчиняющихся фермиевской статистике, связано с переносом заряда. Электроны и «дырки» полупроводников, электроны проводимости металлов, нормальные электроны в сверхпроводнике, поляроны и флуктуоны — вот короткий, но довольно полный перечень квазичастиц-фермионов. Во всех перечисленных случаях квазичастица имеет элементарный электронный заряд e, и в этом смысле квазичастицы-фермионы ближе к реальным частицам, чем квазичастицы-бозоны.

Квазичастицы в ряде случаев являются строительным материалом более сложных динамических конструкций в кристаллах. Так, электрон проводимости и «дырка» в полупроводнике образуют водородоподобный (точнее, позитрониевоподобный) атом, экситон Мотта, а два электрона в сверхпроводнике — квазимолекулу, куперовскую пару. Энергетическая структура сверхпроводника представляет собой интереснейший конгломерат свойств ферми- и бозе-возбуждений: электроны проводимости (фермионы) из узкого слоя вблизи поверхности Ферми образуют бозе-частицы (куперовские пары), которые, однако, существуют только в бозе-конденсате,* а элементарные возбуждения «над» бозе-конденсатом — фермионы (электроны проводимости), результат разрыва пар за счет теплового движения. . .

---

* Существование «частиц» с зарядом, равным $2e$, вполне реально. Квантование магнитного потока показывает, что ток в сверхпроводнике переносится частицами с удвоенным зарядом (квант магнитного потока равен $hc/2e$).

Фазовые переходы в твердых телах сопровождаются перестройкой энергетического спектра кристаллов, что, естественно, проявляется в изменении динамических свойств (законов дисперсии) квазичастиц. Макроскопические ансамбли квазичастиц иногда живут своей независимой от кристалла жизнью. В кристаллах «дуют» фононные и электронные «ветры», увлекая за собой тяжелые частицы. В системе экситонов полупроводника может произойти переход в металлическое состояние — металлизация экситонов,* экситоны собираются в капли, а параметрически возбужденные магноны ферромагнетика образуют связанную систему, аналогичную сверхтекучей.

* * *

И все же не любые движения в конденсированных системах могут быть описаны в терминах квазичастиц. Хотя, как правило, в том элементарном движении, которое мы называем квазичастицей, принимают участие все атомы (молекулы, электроны) твердого тела, оно все же микроскопично: энергия и импульс каждой квазичастицы атомного масштаба, а наблюдаемые макроскопические эффекты создаются коллективом квазичастиц, каждая из которых движется по существу независимо от других. Число квазичастиц пропорционально числу атомов в теле. Атомы (электроны) конденсированного вещества могут участвовать в движениях совершенно другой природы — макроскопических по своей сути и в то же время не теряющих своих квантовых свойств. Отличительной чертой таких движений является когерентность движения участвующих в них атомов (электронов). Наиболее яркие примеры таких движений — прохождение тока через сверхпроводник без сопротивления и сверхтекучее движение гелия.

Заметим, что возможность существования незатухающих когерентных движений «обеспечивается» определенным свойством квазичастиц. Когерентное движение не затухает только в случае, если скорость всех квазичастиц отлична от нуля ($v_{кр} = \min \frac{\partial \varepsilon}{\partial p} \neq 0$). Тогда, если скорость когерентного движения меньше $v_{кр}$, то диссипация отсутствует (критерий Ландау), так как законы сохранения энергии и импульса запрещают «распад» когерентного движения на элементарные возбуждения (когерентное движение не порождает квазичастиц). В приложении к сверхпроводимости и к сверхтекучести выполнение критерия Ландау обеспечивается существованием щели в спектре сверхпроводника и конечностью скорости фонона при нулевом импульсе.

Заметим, что экситонный спектр обладает щелью, благодаря чему бозе-конденсат экситонов должен быть сверхтекучим.

* В. Ф. Гантмахер, В. Н. Зверев на экситонном металле, образованном лучом лазера на поверхности Ge, наблюдали осцилляции Шубникова—Де Гааза — бесспорное доказательство металлического состояния проводящего шнура.

* * *

Анализируя процесс диффузионного перемещения атомов в твердых телах [1], Я. И. Френкель понял фундаментальную роль вакантных (пустых) узлов в кристаллической решетке. Вакансия уже в первых его работах приобрела значение «атома пустоты» — элементарного нарушения сплошности твердого тела. В движении атомов твердого тела (как собственных, так и чужеродных — примесных) вакансии важны, так как перемещение на вакантный узел значительно более вероятно, чем перемещение в пространстве между атомами (в междоузлия). Движение атомов в твердом теле воспринимается как движение (в противоположном направлении) вакансий, а перемещение отдельной вакансии — как элементарный акт такого движения. Перемещение вакансий по кристаллу может происходить двумя путями: либо классическим термоактивационным путем (соседствующий с вакансией атом благодаря тепловой флуктуации «перепрыгивает» через барьер, отделяющий его от пустого узла решетки *), либо благодаря туннельному подбарьерному «просачиванию» вакансий (точнее говоря, атомов) сквозь потенциальный барьер. Из-за этого квантовомеханического процесса вакансия не может быть, строго говоря, локализована на определенном узле кристаллической решетки. Ее движение следует описывать «на языке» зонной теории, согласно которому вакансия — квазичастица (вакансион) со всеми атрибутами, причитающимися элементарному возбуждению кристалла (квазиимпульсом, законом дисперсии и т. д.).

Необходимость квантового подхода к описанию движения вакансий (и примесных атомов) в кристаллах обусловлена выполнением определенных условий: во-первых, скорость вакансиона должна быть значительно больше средней скорости «надбарьерного» перемещения вакансии; во-вторых, необходимо, чтобы длина свободного пробега вакансиона была значительно больше среднего расстояния между атомами (в противном случае ни о какой квазичастице речи быть не может). Как правило, второе условие более жесткое. Оба они реализуются при низких температурах, хотя и отнюдь не для всех кристаллов. Так как возможность введения вакансионов связана с туннельным «просачиванием», естественно, что вероятность туннельного перехода тем более велика, чем атомы кристалла легче. Работами последних лет ** надежно установлено, что в твердом гелии вакансии и примесные атомы ведут себя как квазичастицы.

Кроме аномальной зависимости коэффициента диффузии от температуры (коэффициент диффузии не обращается в нуль при стремлении температуры к абсолютному нулю) квантовый характер движения вакансий проявляется в том, что основным состоянием кристалла при $T=0°K$ может оказаться решетка с растворенным в ней газом вакансио-

* Заслугой Я. И. Френкеля является анализ такого механизма движения и вычисление вероятности «прыжков».

** См., например, [9].

нов. При этом, естественно, каждая вакансия полностью делокализована, так что кристалл сохраняет свою строгую периодичность, однако его плотность несколько меньше, чем следует из простых геометрических соображений. Такое состояние твердого тела получило название квантового кристалла. Квантовые кристаллы обладают свойствами, сближающими их с жидкостями. В частности, в квантовых кристаллах, по-видимому, может наблюдаться сверхтекучее движение.

В исследованиях квантовых кристаллов пересеклись две линии развития современной физики твердого тела. Обе они берут свое начало в пионерских работах Я. И. Френкеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Frenkel, Z. Phys., 35, 652, 1926.
2. J. Frenkel, Phys. Rev., **37**, 17, 1931.
3. J. Frenkel, Phys. Rev., **37**, 1276, 1931.
4. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 6, 647, 1936.*
5. F. Bloch, Z. Phys., **52**, 555, 1928.
6. I. Tamm, Z. Phys., **60**, 352, 1930.
7. Я. И. Френкель. Волновая механика, ч. 1. Л.—М., 1933.
8. В. Я. Френкель. В кн.: Труды XIII Международного конгресса по истории науки. Секция 6. М., 1974, стр. 102.
9. В. Н. Григорьев, Б. Н. Есельсон, В. А. Михеев. Письма в ЖЭТФ, 18, 289, 1973; ЖЭТФ, **64**, 608, 1973.

* Работы Я. И. Френкеля [1—4] в переводе на русский язык помещены в его «Собрании избранных трудов», т. II, Л.—М., 1958, см. соответственно стр. 254, 126, 157, 182.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

Предисловие 5

Глава первая. **Реальные кристаллы при высоких температурах** . . . 9

§ 1. Испарение кристаллических тел 9
§ 2. Механизм процессов диссоциации и дыркообразования в кристаллах 16
§ 3. Зависимость степени диссоциации кристаллической решетки от температуры и давления 21
§ 4. Кинетика структурных нарушений и тепловое движение нарушителей порядка в кристаллах 27
§ 5. Самодиффузия и диффузия примесей в кристаллах 40
§ 6. Нарушения порядка в бинарных ионных кристаллах 52
§ 7. Электропроводность ионных кристаллов 58
§ 8. Электронная проводимость и оптические свойства ионных кристаллов 66

Глава вторая. **Нарушения порядка в смешанных и молекулярных кристаллах** 74

§ 1. Порядок и беспорядок в расположении атомов в бинарных сплавах (интерметаллических соединениях) 74
§ 2. Дальний и ближний порядки 82
§ 3. Усовершенствование теории Брэгга—Виллиамса 89
§ 4. Общая термодинамическая теория явлений, связанных с изменением степени порядка 99
§ 5. Ориентационный порядок в дипольных кристаллах 108

Глава третья. **Свойства жидкостей и механизм плавления** 122

§ 1. Соотношение между твердым и жидким состояниями 122
§ 2. Оценка влияния изменений объема и температуры на свойства твердых и жидких тел. Механизм плавления 127
§ 3. Дырочные и диссоциативные схемы процесса плавления 135
§ 4. Ближний порядок в жидкостях как результат «структурной диффузии» кристаллической решетки (Принс) 142
§ 5. Зависимость структуры жидкости от свободного объема; теория Кирквуда 158
§ 6. Уравнение состояния кристаллических тел и плавление 169
§ 7. Температурная зависимость твердости (модуля сдвига) кристаллической решетки 188
§ 8. Термодинамика относительно устойчивых состояний твердых и жидких тел 194
§ 9. Жидкости в твердообразном состоянии 199
§ 10. Дырочная теория жидкого состояния 205
§ 11. Жидкости в газоподобном состоянии 214

Глава четвертая. **Тепловое движение в жидкостях и их механические свойства** 221

§ 1. Тепловое движение в простых (унарных) жидкостях 221
§ 2. Вязкость простых жидкостей 224
§ 3. Механизм вязкого течения и его связь с максвелловской теорией релаксационной упругости 229

§ 4. Дырочная теория диффузии и вязкости жидкостей 235
§ 5. Вязко-упругие явления, зависящие от структурных изменений в жидкости 243
§ 6. Термическая теория вязко-упругости газов и жидкостей (Кнезер) 256
§ 7. Обобщение уравнений теории упругости аморфных тел с учетом эффектов вязкости 260
§ 8. Применение общей теории к распространению колебаний в аморфных телах 265
§ 9. Гиперзвуковые волны в тепловом движении твердых и жидких тел и обусловленное ими светорассеяние 272

Глава пятая. **Ориентация и вращательное движение молекул в жидкостях** 283

§ 1. Характер вращательного движения маленьких и больших молекул 283
§ 2. Поляризация дипольных жидкостей в постоянном электрическом поле (старая и новая теории Дебая) 287
§ 3. Поляризация дипольных жидкостей в постоянном электрическом поле (теория Онзагера) 295
§ 4. Усовершенствование теории Дебая и Онзагера Кирквудом 304
§ 5. Поляризация жидкости с анизотропными неполярными молекулами 312
§ 6. Поляризация дипольных жидкостей в переменных электрических полях 316
§ 7. Ориентация неполярных молекул в переменных полях 324
§ 8. Ориентация молекул в потоке жидкости и тепловые флуктуации анизотропии 330
§ 9. Тепловые флуктуации анизотропии жидкостей и обусловленное ими светорассеяние 336
§ 10. Взаимная ориентация молекул в жидкостях; рои и сиботаксические группы 344

Глава шестая. **Поверхностные явления** 351

§ 1. Поверхностное натяжение жидкостей и его зависимость от температуры 351
§ 2. Мономолекулярные адсорбированные слои 359
§ 3. Полимолекулярные пленки (термодинамическая теория) 367
§ 4. Молекулярно-кинетическая теория жидких пленок 377
§ 5. Сведение сил сцепления между молекулами к их поверхностной энергии и применение этого метода к вопросам распределения молекул в растворах 385
§ 6. Ориентация молекул в поверхностном слое жидкостей и электрокапиллярные явления 395

Глава седьмая. **Кинетика фазовых превращений** 409

§ 1. Термодинамическая и кинетическая теории конденсации пересыщенного пара 409
§ 2. Метастабильные состояния и гетерофазные флуктуации в паре вблизи точки насыщения 417
§ 3. Общая теория гетерофазных флуктуаций и предпереходных явлений 425
§ 4. Кинетика процесса конденсации и других фазовых превращений в метастабильных системах 434
§ 5. Роль твердых поверхностей и посторонних коллоидных частиц в процессах кавитации и конденсации 445
§ 6. Кинетика процессов кристаллизации в расплавах и растворах . . 453

Глава восьмая. **Некоторые свойства растворов и высокомолекулярных веществ** 466
§ 1. Антагонизм внутренних и внешних связей 466
§ 2. Самодиссоциация растворенных веществ 470
§ 3. Электропроводность и вязкость расплавленных солей и бинарных смесей 478
§ 4. Химически сложные вещества и их растворы 484
§ 5. Растворы высокомолекулярных и полимерных веществ 487
§ 6. Статистика и кинетика конфигураций высокополимерных молекул в растворах 493
§ 7. Механические и термодинамические свойства каучукоподобных веществ 506
§ 8. Упругость каучукоподобных веществ 512

ПРИЛОЖЕНИЯ

А. Е. Глауберман. Примечания к «Кинетической теории жидкостей» 527
А. Е. Глауберман, В. Я. Френкель и *С. Я. Френкель.* О «Кинетической теории жидкостей» Я. И. Френкеля 543
И. Е. Тамм. Яков Ильич Френкель. Научно-биографический очерк 552
А. Ф. Иоффе. О научном наследии Я. И. Френкеля 577
Н. Мотт. Профессор Я. И. Френкель (пер. с англ.) 579
М. И. Каганов, И. М. Лифшиц. Экситон Френкеля — квазичастица 582

ЯКОВ ИЛЬИЧ ФРЕНКЕЛЬ

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Утверждено к печати
Редколлегией серии «Классики науки» Академии наук СССР

Редактор издательства *В. А. Поздышева.* Художник *Д. С. Данилов*
Технический редактор *О. А. Мокеева.* Корректоры *Н. В. Лихарева, А. Х. Салтанаева* и *Т. Г. Эдельман*

Сдано в набор 1/XI 1974 г. Подписано к печати 1/IV 1975 г. Формат бумаги 70×90¹/₁₆. Бумага № 2. Печ. л. 37+2 вкл. (¹/₄ печ. л.)=43.58 усл. печ. л. Уч.-изд. 38.58. Изд. № 5593. Тип. зак. № 1600. М-04006. Тираж 5000. *Цена 2 р. 67 к.*

Ленинградское отделение издательства «Наука». 199164, Ленинград, Менделеевская линия, д. 1

1-я тип. издательства «Наука». 199034, Ленинград, В-34, 9 линия, д. 12

Я. И. ФРЕНКЕЛЬ

КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ



2р.67к